Jahrgang II
1924

Sonderheft
anläßlich der Tagung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck

Heft 5/10
Seite 73–168

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion:
Dozent Dr. Rob. Strebinger.

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann.

Redaktion und Administration: **Wien, XIX./$_2$ Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwerd), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. Feigl (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Wien), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Dozent G. KLEIN (Wien), Prof. Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Dozent L. KOFLER (Wien), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dr. A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Sendai, Japan), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite
K. Brunner: Vorwort	73
Fr. Pregl: Die Mikromuffel	75
Die Zentrifugalnutsche	76
H. Lieb und O. Wintersteiner: Vereinfachungen und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen	78
M. G. Denigès: Sur l'emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative microcristalline	82
F. Feigl und F. Pavelka: Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen von Ca und Mg mit Hilfe von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$, sowie ein neues nephelometrisches Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers	85
J. M. Kolthoff und H. Hamer: Der mikrochemische Nachweis von Cadmium und Zink als Pyridin-Doppelverbindung	92
M. Dolch und R. Strebinger: Ueber eine Anwendung der Mikroanalyse in der Kohlenforschung	94
E. M. Chamot: The Laboratories Chemical Microscopy at Cornell University, Ithaca, N. Y., U. S. A.	99
Enr. Herrero Ducloux: Ueber die Anwendung des Cäsiumchlorids in der Mikrochemie	108
L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge	121
R. Strebinger und J. Pollak: Die mikroanalytische Bestimmung des Kupfers und Nickels nebeneinander	125
Fr. Steidler: Ueber mikrochemische Reaktionen des Zirkoniums und einiger verwandter Elemente	131
K. Neumann-Spallart: Mikroelektrolytische Bestimmung von Silber und Zink	157
Referate	159
Bücherschau	167

Mit 56 Illustrationen.

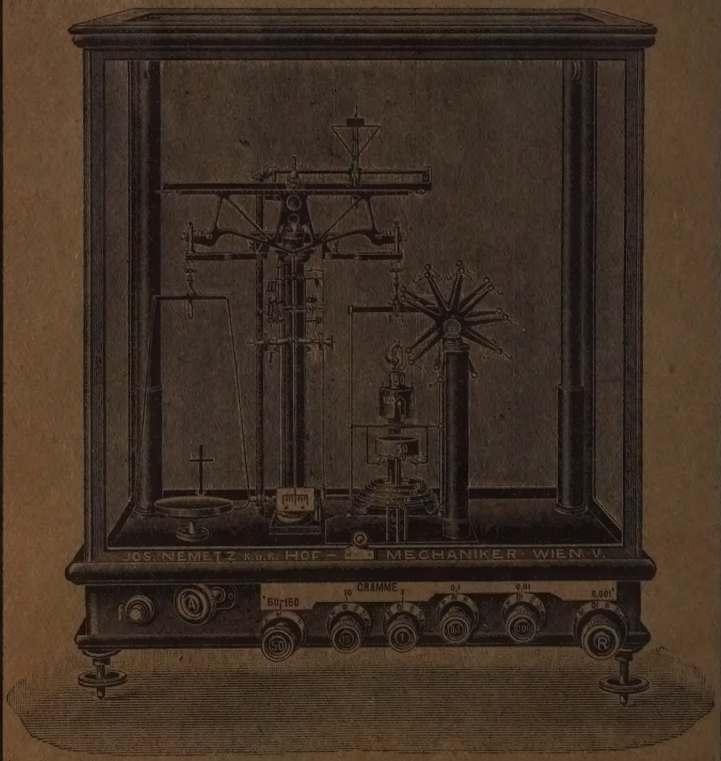
Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge, mindestens zwölf Hefte im Jahre.
Abonnementspreis für Jahrgang 1924, vollständig: Für Oesterreich K 80.000.—, für Deutschland Gm. 5.—, für das übrige Ausland Sfr. 12.— oder Landeswährung. — Einzelpreis des Heftes K 8000.—, Gm. —.50, Sfr. 1.20. (Sonderheft K 48.000.—, Gm. 3.—, Sfr. 8.—.)

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. **JOS. NEMETZ** Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79-1-42.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

Vorwort.

Mit dem vorliegenden Sonderheft begrüßt die Zeitschrift für Mikrochemie ihre zur ersten Versammlung im zweiten Säkulum des Bestandes der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte auf österreichischem Boden in Innsbruck eingetroffenen Fachgenossen.

Als alleiniges wissenschaftliches Organ für die der Mikrochemie und Mikrophysik angehörigen Forschungen erscheint die Zeitschrift „Mikrochemie" schon im allgemeinen zur Begrüßung berufen, weil die Mikrochemie eine neue Arbeitsmethodik schuf, die dem Forschungsgebiete vieler wissenschaftlicher Abteilungen der gegenwärtigen Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte bisher unerreichbare Ziele in Aussicht stellt.

Im besonderen gibt zur Begrüßung der in Innsbruck versammelten Fachgenossen der Umstand die Berechtigung, daß Innsbruck als die Heim- und Pflegestätte der Mikroelementaranalyse zu gelten hat.

Hier hat F. Pregl in den Jahren 1910 bis 1913 die quantitative organische Mikroanalyse erdacht und in unermüdlicher Arbeit durchgebildet.

Mit dem zur Begrüßung überreichten Sonderheft der Zeitschrift soll die Bedeutung der mikrochemischen Methoden neuerdings in den Vordergrund gestellt werden, die schon durch die Verleihung des Nobelpreises an F. Pregl die internationale Anerkennung gefunden hat.

Auf der durch die Altmeister der Mikroanalyse, nämlich von Behrens und Haushofer, geschaffenen Grundlage haben mit Schoorl, Kley vornehmlich österreichische Chemiker, von denen als Führer Emich und Pregl zu nennen sind, die Mikrochemie zu einem Gebäude erhöht, für dessen vollständigen Ausbau noch eifrige Beobachter viele Bausteine einzufügen haben.

Die Fähigkeit zu mikrochemischen Untersuchungen soll von den Forschern, sei es auf dem Gebiete der Chemie oder der naturhistorischen oder der medizinischen Wissenschaften, als dringendes Bedürfnis gewürdigt werden.

Die Mikrochemie verspricht nicht bloß in Fällen, in denen Materialmangel oder Zeit- und Arbeitsersparnis dazu zwingt, den angestrebten Erfolg, sondern ist auch bisweilen an Sicherheit und Genauigkeit makrochemischen Prüfungen überlegen.

Ueberdies läßt die mikrochemische Technik die letzte Vervollkommnung und künstlerische Ausbildung des Analytikers erreichen.

Gegründet in Oesterreich, war die Zeitschrift für Mikrochemie seit ihrem im April vorigen Jahres erfolgten Erscheinen bestrebt, durch Originalabhandlungen und durch Referate über die in den verschiedensten Publikationen zerstreuten mikrochemischen Untersuchungen allen Forscherkreisen des Gebietes die Methoden der Mikrochemie mühelos zugänglich zu machen und auf deren Vorteile hinzuweisen.

Die im vorliegenden Sonderheft enthaltenen Arbeiten ausländischer Forscher sind erfreuliche Anzeichen dafür, daß der durch den Weltkrieg zerklüftete Boden der Wissenschaft allmählich eingeebnet wird und eine neue Saat emporsprießt, welche durch aneifernde gemeinsame Arbeit aller Völker auf dem Gebiete wissenschaftlicher Forschung neue Erkenntnisse ernten läßt.

Innsbruck, am 15 September 1924.

K. Brunner,

Einführender der Abteilung Chemie.

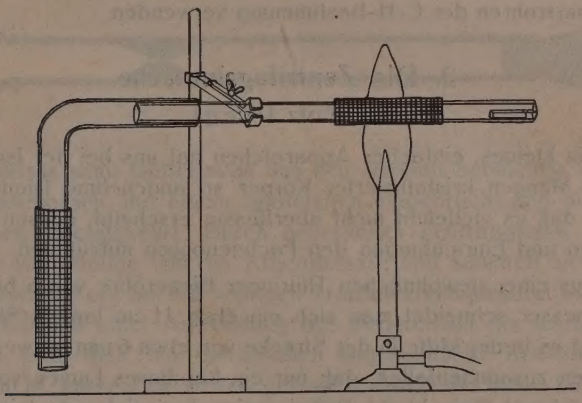
Originalabhandlungen.

Kurze mikroanalytische Mitteilungen aus dem medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz.

1. Die Mikromuffel.

Von Fritz Pregl.

Die Konstruktion der Mikromuffel für die Ausführung von Rückstandsbestimmungen in organischen Metallverbindungen durch Abrauchen mit Schwefelsäure bedeutete gegenüber den früher



geübten Verfahren insoferne bereits einen wesentlichen Fortschritt, als die Aufmerksamkeit des Experimentators dadurch auf ein Minimum herabgedrückt und die Analyse sozusagen ohne Aufsicht durchgeführt werden kann. Durch eine kleine Abänderung konnte die Leistungsfähigkeit dieses einfachen Apparatchens noch wesentlich gegenüber der Form und Ausführung gesteigert werden, wie ich sie in der zweiten Auflage der quantitativen organischen Mikroanalyse beschrieben habe. Dort ist das horizontal gestellte Rohr, in dem das Schiffchen mit der Substanz Platz zu finden hat, weiter als das rechtwinkelig gebogene Rohr, in dessen vertikalem Schenkel

durch Erwärmung ein aufsteigender Luftstrom erzeugt wird. Durch Vertauschung der Dimensionen, wobei das rechtwinkelig abgebogene Rohr zum weiteren und das horizontal gestellte, für die Aufnahme des Schiffchens bestimmte, zum engeren wird, erfährt der im weiteren, vertikalen Schenkel aufsteigende warme Luftstrom im Verlaufe des engeren Rohres eine Beschleunigung, die zur Folge hat, daß die Dauer des Abrauchens wesentlich abgekürzt wird. So gelingt es dem Geübten, bei sonst gleichbleibender Arbeitsweise die Zeit des Abrauchens bis zur Gewinnung des zu wägenden Sulfates auf sechs Minuten herabzudrücken.

In der beistehenden Zeichnung sind die geschilderten Verhältnisse bildlich wiedergegeben. Bemerkt sei nur noch, daß das winkelig abgebogene Erhitzungsrohr aus einer Jenaer Verbrennungsröhre von mindestens 15 mm im äußeren Durchmesser und die Horizontalröhre aus einer solchen von 10 mm besteht. Für letztere lassen sich sehr gut die hinteren Hälften von verbrauchten Verbrennungsrohren der C-H-Bestimmung verwenden.

2. Die Zentrifugalnutsche.

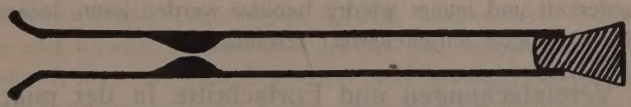
Von Fritz Pregl.

Ein kleines, einfaches Apparatchen hat uns bei der Isolierung kleiner Mengen kristallisierter Körper so angenehme Dienste geleistet, daß es vielleicht nicht überflüssig erscheint, dessen Eigenschaften und Einrichtungen den Fachgenossen mitzuteilen.

Aus einer gewöhnlichen Thüringer Biegeröhre von 5 bis 6 mm Durchmesser schneidet man sich ein etwa 11 cm langes Stück ab und läßt es in der Mitte in der Strecke von etwa 6 mm so weit durch Stauchen zusammenfallen, daß nur ein kapillares Lumen von etwa 0,2 bis 0,5 mm übrig bleibt. Dabei ereignet es sich sehr leicht, daß das Lumen zu dem einen Ende der kapillaren Verjüngung schärfer absetzt und auf der anderen Seite allmählich konisch sich verjüngt. Von dieser konischen Stelle aus gerechnet schneidet man die Röhre in der Entfernung von etwa 20 mm gerade ab und erweitert die Mündung vor der Flamme schwach trichterförmig. Vom anderen Ende der Kapillare aus gerechnet, schneidet man die Röhre in einer Entfernung von 50 mm auch eben ab und läßt die Kante des Randes vor der Flamme glatt ablaufen.

Für den Gebrauch verschließt man das längere Ende des Röhrchens mit einem gut passenden, porenlosen Korke und von

dem kürzeren Ende aus führt man ein kleines Watteflöckchen in die kapillare Verjüngung ein und stopft sie dort fest, am besten mit einem Glasfaden entsprechender Dimension. Vor dem Gebrauch füllt man einige Tropfen jenes Lösungsmittels von der trichterförmig erweiterten Mündung ein, welches zum Umkristallisieren Benützung gefunden hat, setzt die so beschickte Nutsche in ein Gläschen der Handzentrifuge, auf deren Boden sich ein Bäuschchen Watte befindet und treibt nach Herstellung des entsprechenden Gegengewichtes durch Zentrifugieren das aufgebrachte Lösungsmittel in den unteren über dem Korke befindlichen Raum der Röhre. Nachdem der Apparat derart ausgewaschen worden ist, entfernt man zuerst den Kork und hierauf das unten angesammelte Lösungsmittel durch Ausschleudern mit der Hand. Nun wird die untere Mündung wieder mit dem Korke verschlossen und bei Aufrechtstellung des ganzen Apparatchens von der trichterförmigen Mündung aus die



Kristallmasse samt Mutterlauge aus dem kleinen Schälchen, in dem sie angeschossen, mit einem Spatelchen eingebracht und mit dem Federchen nachgekehrt. Durch neuerliches Zentrifugieren trennt sich die Mutterlauge von der Kristallmasse und sammelt sich ober dem Verschlußkork an. Mit wenigen Tropfen Lösungsmittel wird aus dem Schälchen unter Anwendung des Federchens der letzte Rest auf die ober dem Wattepfröpfchen angesammelte Kristallisation aufgebracht, kurze Zeit stehen gelassen, damit das neue Lösungsmittel Gelegenheit findet, die Kristallmasse zu durchfeuchten, um die letzten Mutterlaugenanteile bei der nächsten Anwendung der Zentrifuge völlig in die Tiefe zu reißen. Entfernt man nun den Kork, so bleibt die Mutterlauge im Unterteil der Röhre, ohne auszufließen. Erst mit einem leichten Schlage der das Röhrchen haltenden Hand auf die Tischplatte gelingt es, die Mutterlauge in das darunter befindliche Schälchen bei Berühren seines Bodens fast restlos ausfließen zu lassen. Man hat so die Möglichkeit, die Mutterlauge auf eine zweite Kristallisation zu verarbeiten. Durch neuerliches Zentrifugieren der unten verstopften Nutsche gelingt es, die darin noch immer befindliche Kristallisation fast völlig zu

trocknen. Man entfernt sie, indem man mit einem Stahldraht oder Glasfaden entsprechender Dimension von unten her das Watteflöckchen mit den darauf befindlichen Kristallen aus der trichterförmigen Mündung auf ein darunter befindliches Uhrglas hinausschiebt. War das Watteflöckchen gut in den konischen Abteil gestopft, so trennt es sich nachher leicht und ohne Fasern zu hinterlassen von den Kristallen.

Strzyzowski[1] und namentlich Emich[2] haben bereits Apparate angewendet und beschrieben, um sehr kleine Niederschlagsmengen sicher abzufiltrieren. Diesen gegenüber stellt der hier beschriebene nur eine Vergröberung dar, aber gerade darum, weil er sich für Kristallmengen jener Größenordnung besonders brauchbar erweist, mit denen der Organiker dann zum Schluß zu tun hat, wenn er eben noch mit dem isolierten Material eine Mikroanalyse auszuführen beabsichtigt und die Einfachheit der Handhabung sowie der Umstand, daß nur ein Glasstück erforderlich ist, das jederzeit und immer wieder benützt werden kann, lassen mir das Beschriebene mitteilenswert erscheinen.

3. Vereinfachungen und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen.

Von H. Lieb und O. Wintersteiner.

Obwohl die von dem einen (Lieb)[3] beschriebenen Methoden der quantitativen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen sehr befriedigende Resultate liefern, ist doch bei Ausführung einer größeren Zahl von Analysen die Art der Oxydation zu umständlich und zeitraubend. Die Oxydation phosphorhaltiger Substanzen erfolgte bisher durch Schmelzen mit Soda und Salpeter im Sauerstoffstrom, eine Methode, die für manche Substanzen überhaupt nicht anwendbar ist. Die Oxydation arsenhaltiger Substanzen erfolgte mittels Salpetersäure im geschlossenen Rohr nach dem Prinzip von Carius, erforderte also einen Mikroschießofen. Auch zeigte sich, daß für Arsenbestim-

[1] Oesterr. Chem. Ztg. 1913, 123.

[2] F. Emich. Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden, 1911.

[3] Fr. Pregl, die quantitative organische Mikroanalyse, II. Auflage, 1923 (Verlag J. Springer); Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3.

mungen Weichglasröhren und Weichglaskapillaren für die Substanzeinwage ungeeignet sind, da solches Glas stark angegriffen wird und nur einmal verwendbar ist, Arsen sogar in die Glassubstanz einwandert.

Diese Uebelstände waren der Anlaß, nach einfacheren Aufschließungsmethoden zu suchen. Dabei ergab sich, daß für alle von uns untersuchten phosphor- und arsenhaltigen Substanzen — es wurden aromatische, einfache und substituierte Mono- und Di-arsinsäuren, Arsenobenzole, ferner Arsinoxyde und deren Halogenabkömmlinge, sowie Derivate der Glyzerin-phosphorsäure, die Theophyllin - glucosid - phosphorsäure und Alkaloidverbindungen solcher Säuren untersucht[4] — folgendes Verfahren in kürzester Zeit zum Ziele führt:

Für die Bestimmung des Phosphors werden 3 bis 6 mg Substanz in einem Zersetzungskölbchen aus Hartglas, wie es für die Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl von Pregl angegeben wurde, eingewogen, 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0,5 ccm Perhydrol zugesetzt und langsam mit kleiner Flamme erhitzt, bis sich Schwaden von Schwefeltrioxyd zu entwickeln beginnen. In vielen Fällen erhält man schon jetzt eine vollkommen farblose, wasserklare Lösung. Man setzt hierauf abermals einige Tropfen Perhydrol zu und erhitzt weiter bis zum Auftreten von Schwefeltrioxydschwaden. Allenfalls muß dieser Vorgang mehrmals wiederholt werden, bis die Lösung eben farblos geworden ist. Keinesfalls aber soll das Abrauchen so lange fortgesetzt werden, daß sich etwa Krusten von Phosphorsäure abzuscheiden beginnen. Für manche schwer verbrennliche Substanzen (zum Beispiel Verbindungen mit höheren Fettsäuren) empfiehlt es sich, zuerst zur Schwefelsäure statt des Perhydrols einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zuzusetzen, abzurauchen, wobei allerdings oft unangenehmes Stoßen auftritt und dann erst, wie früher angegeben, mit Perhydrol weiter zu oxydieren.

Der Kolbeninhalt wird dann mit Wasser verdünnt und quantitativ in das Fällungsgefäß, ein weites, starkwandiges Reagenzglas übergeführt, wobei das Flüssigkeitsvolumen höchstens auf 15 ccm gebracht werden darf. Dazu gibt man 2 ccm eines Gemisches von

[4] Neuestens wurde in unserem Institut durch E. und G. Hammarsten aus Stockholm auch der Phosphorgehalt zahlreicher Nukleoproteide und Nukleinsäuren bestimmt.

Salpetersäure und Schwefelsäure, stellt das Reagenzglas ins siedende Wasserbad und fällt schließlich vorschriftsmäßig mit dem gleichen Volumen Molybdatreagenz. Auch die Aufbringung des Niederschlages auf das Filterröhrchen erfolgt nach der früheren Vorschrift.[5]

Bei Verbrennung arsenhaltiger organischer Verbindungen werden 5 bis 10 mg Substanz in das Zersetzungskölbchen eingewogen und nun nur 4 bis 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (c = 30) und 0,5 ccm Perhydrol zugesetzt. Im übrigen wird in gleicher Weise verfahren, wie früher beschrieben. Nach völliger Oxydation wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, in eine Glasschale von etwa 40 ccm Inhalt quantitativ ausgespült, dann tropfenweise so viel Ammoniak zugesetzt, daß die Flüssigkeit stark danach riecht (12 bis 15 Tropfen 20%iges NH_3) und auf dem Wasserbade zum Trocknen eingedampft. Der Rückstand wird mit etwa 2 ccm Wasser und 2 bis 3 Tropfen Ammoniak aufgenommen und die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt, worauf man die Fällung 6 bis 12 Stunden stehen lassen muß, damit der Niederschlag kristallinisch wird. Danach müssen abermals einige Tropfen Ammoniak zugesetzt werden, da wir beobachtet haben, daß der zuerst gebildete Niederschlag nach Verflüchtigung des überschüssigen Ammoniaks sich wieder teilweise lösen kann, was wohl auf die Wirkung der großen Menge der in der Lösung enthaltenen Ammonsalze zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde ist es auch bei der Arsenbestimmung unstatthaft, mehr als 4 bis 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (c = 30) für die Oxydation zu verwenden.

Das Absaugen des Magnesium-ammoniumarseniats erfolgt mit der von Wintersteiner angegebenen automatischen Absaugevorrichtung.[6] Dabei hat sich jedoch ergeben, daß es vorteilhaft ist, statt der engen Thermometerkapillare, die zum Absaugen des Bariumsulfatniederschlages unbedingt erforderlich ist, ein Heberrohr mit dem etwas weiteren Lumen von etwa 2 mm Durchmesser zu verwenden und ihm höchstens eine Länge von 150 mm zu geben, damit das Volumen des vollgefüllten Heberrohr nicht größer ist, als der Raum zwischen dem Boden des Mikro-Neubauerliegels und der Mündung des Heberrohres, die voneinander 4 bis 5 mm entfernt sind. Ist nämlich das

[5] l. c.

[6] Diese Zeitschrift, Jahrg. II, 14 (1924).

Volumen größer, so kann sich der Tiegel plötzlich so weit mit Flüssigkeit füllen, daß die Mündung des Heberrohres in die Flüssigkeit eintaucht und die nachgesaugte Luft Flüssigkeitsteilchen verspritzt.

Das Aufbringen der letzten Niederschlagsanteile erfolgt unter Verwendung von 3%igem Ammoniak und Alkohol in der schon früher bei der Schwefelbestimmung beschriebenen Weise. Allenfalls muß der geglühte Niederschlag von Magnesium-pyroarseniat einmal mit 3%igem Ammoniak gewaschen werden, um Inklusionen zu entfernen. Oefteres Waschen empfiehlt sich nicht, da der Niederschlag auch in ammoniakalischem Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Sur l'emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative micro-cristalline.

Réalisation immédiate des micro-cristaux des sels d'argent insoluble

par M. Georges Denigés

(Faculté de Médecine de Bordeaux).

Si un très grand nombre d'anions sont insolubilisés par les solutions argentiques, c'est plutôt exceptionnellement que les précipités formés revêtent, immédiatement, la forme cristalline; c'est par un artifice de dissolution à l'état de complexe argentique, dans une quantité suffisante d'ammoniaque et par évaporation ultérieure, c'est à dire par dissociation de ces composés, qu'on arrive à obtenir, sous forme cristallisée, le sel d'argent correspondant.

Cette technique limite beaucoup le champ d'action du procédé en rendant ce dernier inapplicable, le plus souvent, aux très petites doses d'anions à combinaisons argentiques insolubles et, en outre, est d'une complication manifeste sur les modes ordinaires d'obtention directe des micro-cristaux. Elle ne peut donc être que d'un usage restreint.

Or, il est possible de réaliser, d'emblée, l'état cristallin cherché, en tenant compte des faits suivants:

Les précipités amorphes et se comportant comme des floculats colloïdaux de la plupart des sels d'argent insolubles dans l'eau, dont le chlorure d'argent est le type, sont plus solubles que les sels d'argent correspondants lorsque ceux-ci ont revêtu la forme cristalline, ce qui est, d'ailleurs conforme aux lois générales de solubilité.

Ces solutions qui sont formées par des complexes ammoniés sont en équilibre instable et tendent à se dissocier, partiellement, sous des influences diverses et notamment sous celles de simples vibrations mécaniques, en fournissant d'autres dérivés ammoniés et du sel d'argent cristallisé. On peut le prouver de la manière suivante: au mélange de volumes égaux d'une solution de nitrate d'argent à 3 p. cent, par exemple, et de chlorure de sodium à 2 p. cent, on incorpore une quantité d'ammoniaque cinq fois normale représentant 1 fois ½ le volume du mélange de chlorure et de nitrate. Le précipité caillebotté de Cl Ag formé se dissout à peu

près complètement et c'est à peine si quelques grumeaux de ce sel persistent dans le récipient, un tube à essai par exemple.

On décante, dans un verre à précipité, le liquide clair surnageant et on l'agite, énergiquement, avec une baguette de verre: il se trouble bien vite et dépose des cristaux microscopiques de chlorure d'argent. On arrive, encore plus rapidement, au même résultat, en déposant une goutte de ce même liquide clair sur une lame de verre: En examinant aussitôt cette goutte au microscope et sans la couvrir d'une lamelle, on la trouve parsemée de cristaux, surtout d'abord à la périphérie, car ici, à l'action mécanique occasionnée pour le transport sur la lame de verre, s'ajoute la rupture d'équilibre provenant des modifications de tension superficielle des divers points de la goutte.

Il ne peut s'agir d'évaporation ammoniacale car la réaction est quasi instantanée.

D'ailleurs, on a des résultats du même ordre avec une solution renfermant 25 p. cent de plus d'ammoniaque pour les mêmes doses de sel d'argent et de chlorure de sodium.

Il en est ainsi avec tous les sels d'argent insolubles dans l'eau mais solubles dans l'ammoniaque, toutefois avec des variations dans la dose utile de cette base suivant l'anion envisagé, la condition suffisante étant que cette dose soit voisine de celle, qui est nécessaire pour dissoudre, complètement, le sel argentique amorphe correspondant.

Partant de là, on a un moyen nouveau, très général et très précieux, d'obtenir spontanément, d'emblée cristallins, une foule de sels d'argent dont l'aspect et la forme permettent une caractérisation rapide et commode de l'anion qu'ils renferment.

Cela peut être particulièrement intéressant pour des déterminations i n s i t u, au microscope, sur des coupes végétales ou animales, de sels alcalins solubles mais dont le derivé argentique ne l'est pas, tels que les chlorures.

Le milieu colloïdal ne s'oppose pas à cette formation cristalline; l'exemple qui suit est tout à fait probant, à cet égard.

A une gouttelette de sérum sanguin, placé sur une lame de verre, on incorpore une gouttelette de même volume, environ, d'une solution d'azotate d'argent à 3 p. cent additionnée d'une fois et demi son volume d'ammoniaque. Après deux minutes, au moins, on

examine la préparation au microscope, sans la couvrir d'une lamelle, d'abord à la périphérie puis dans les parties les plus centrales et on aperçoit de nombreux cristaux cubiques, tétraédriques ou mâclés en croix de chlorure d'argent qu'aucun autre procédé, même beaucoup plus compliqué, ne permettrait d'obtenir avec une si petite dose de chlorure diffusée dans un tel excès de matières albuminoïdes.

Lorsqu'on voudra appliquer le procédé, en général, le réactif sera préparé, extemporanément, en ajoutant à quelques centimètres cubes d'une solution mère de nitrate d'argent à 3 p. cent, environ, de l'ammoniaque à dose un peu variable suivant l'anion à identifier. Ainsi, avec les anions chromique, phosphoreux, méthylarsinique, par exemple, il faut ajouter la quantité strictement nécessaire d'ammoniaque pour faire disparaître le précipité d'oxyde d'argent d'abord formé; pour les ions phosphorique, arsénique, atoxylique, molybdique, une quantité double; pour l'ion chlore, la quantité doit être au moins quadruple et, pour l'ion brome, au moins douze fois plus grande.

L'ion ferrocyanogène lui-même, dont la combinaison argentique est insoluble dans l'ammoniaque, peut être directement obtenu à l'état de ferrocyanure d'argent cristallin par addition, à ses dérivés salins solubles, de nitrate d'argent ammoniacal mais à la condition d'avoir ajouté, à la solution argentique réactif, une ou deux fois, au moins, son volume d'ammoniaque.

La technique à employer pour l'obtention extemporanée des cristaux de sels d'argent, par la méthode que nous venons d'indiquer, est des plus simples. Elle consiste à mélanges une gouttelette d'une solution d'azotate d'argent ammoniacal au titre, en ammoniaque, optimum pour le cas considéré, et une gouttelette de l'ion qu'on se propose de déterminer, apporté à l'état de solution saline étendue (1 à 2 p. cent, au plus); on, encore, à déposer la même quantité de réactif argentique ammoniacal sur des parcelles solides de l'ion salifié ou bien sur le résidu abandonné par l'évaporation d'une solution de ce dernier.

Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen von Ca und Mg mit Hilfe von $(NH_4)_4 Fe(CN)_6$, sowie ein neues nephelometrisches Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers.

Von F. Feigl und F. Pavelka.

(Aus dem Laboratorium des II. chem. Universitätsinstitutes, Wien.)

Salze der Ferrozyanwasserstoffsäure mit Erdalkalien und Magnesium sowie Mischsalze, welche überdies noch fixes Alkali enthalten, sind seit langem bekannt.[1] Während diese Verbindungen sich durch eine relativ große Löslichkeit auszeichnen, so gelangt man zu unlöslicheren und NH_4-haltigen Salzen, wenn die Fällung von Erdalkalien und Magnesium durch $K_4 Fe(CN)_6$ in ammoniakalischer Lösung vorgenommen wird. Ein auf diese Weise durchgeführter Nachweis des Calciums in ammoniakalischer Lösung wird in Lehrbüchern der analytischen Chemie,[2] manchmal sogar als Spezialreaktion, jedoch stets ohne nähere Quellenangabe, empfohlen.

Ueber die mikrochemische Durchführungsart des Calciumnachweises mit $K_4 Fe(CN)_6$ finden sich Angaben bei Behrens-Kley.[3] Dortselbst ist angegeben,[4] daß erst ein großer Ueberschuß von $K_4 Fe Cy_6$ in Ca-Lösungen eine Fällung hervorruft, außerdem ist bereits erwähnt, daß bei gleichzeitiger Verwendung von $NH_4 Cl$ diese Reaktion noch in außerordentlich verdünnten Lösungen Calcium erkennen läßt. Nach derselben Quelle geben Strontiumsalze keine, Bariumsalze lediglich mit einem Ueberschuß $K_4 Fe(CN)_6$ in konzentrierten Lösungen ($Ba Cl_2$ 1 : 38) eine Fällung, während Magnesiumsalze nur in ammoniakalischen Lösungen mit einer Empfindlichkeit von 1 : 1500 reagieren sollen.

Bei (derzeit noch nicht abgeschlossenen) Untersuchungen, die bezwecken, Erdalkaliferrozyanide als Wägungsformen zu ver-

---

[1] Wyrubow: A. ch. [4] 16, 301; A. ch. [4] 21, 276, 279, 283; Bette: A. 22, 148; 22, 158; 23, 115.

[2] Z. B.: De Koninch-Meinecke, Lehr. d. qual. u. quant. Analyse, 1904, I., 369. — Artmann-Hanofsky, kurze Anleitung zur qual. chem. Analyse, 1924, S. 59.

[3] Behrens-Kley: Mikrochem. Analyse, 1921.

[4] Loc. cit., S. 53.

wenden, machten wir eine Reihe von Beobachtungen, die es uns gestatten, für die Umsetzung von Ca"- und Mg"- mit Fe $(CN)_6$""-Ion eine Durchführungsart anzugeben, mit deren Hilfe es gelingt, selbst Spuren von Ca- und Mg-Salzen nachzuweisen und auch quantitativ zu bestimmen.

1. Qualitativer Nachweis.

Die Bedingungen, auf die es ankommt, sind folgende:

1. Verwendung von $(NH_4)_4$ Fe $(CN)_6$ (statt K_4 Fe $(CN)_6$).

2. Vorliegen einer neutralen (eventuell schwach sauren oder ammoniakalischen) Lösung.

3. Zusatz von Alkohol, wodurch die Löslichkeit des entstehenden Bodenkörpers weitgehend herabgesetzt wird.

4. Einhaltung einer Temperatur von 40 bis 50°.

Ausführungsart: Die nahezu neutrale Probelösung wird mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, die Eprouvette durch Einstellen in Wasser von 40 bis 50° erwärmt und hierauf reinstes $(NH_4)_4$ Fe $(CN)_6$ hinzugefügt; bei Anwesenheit von Calcium oder Magnesium entsteht ein äußerst feinkristallinischer, weißer Niederschlag. Die Fällung ist quantitativ und selbst bei sehr kleinen Mengen der genannten Elemente entstehen noch deutlich wahrnehmbare Trübungen. Der Nachweis von Ca und Mg in 1 ccm Probelösung als Eprouvettenreaktion durchgeführt, besitzt nachstehende Empfindlichkeit und Erfassungsgrenze.[5] (Zum Vergleich sei die Empfindlichkeit der bekannten Oxalat- und Phosphatnachweise auf Ca und Mg gegenübergestellt.)

	Erfassungsgrenze mit $(NH_4)_4$ Fe $(CN)_6$	Empfindlichkeit mit $(NH_4)_4$ Fe $(CN)_6$	Empfindlichkeit	
Ca	1,0 [F_1]	1 : 1,000.000	als Oxalat	1 : 178.000[6])
Mg	1,0 [F_1]	1 : 1,000.000	als Mg — Amphosphat	1 : 52.400[7])

Aus vorstehender Gegenüberstellung ist zu ersehen, daß die unter Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Nachweise von Ca und Mg als die derzeit empfindlichsten betrachtet werden dürfen.[8] Mit Hilfe dieser Reaktion läßt

[5] Ueber diese Reaktionsbezeichnung siehe Mikrochemie, I., 4.

[6] Abeggs Handbuch, II., 2, 162.

[7] Abeggs Handbuch, II., 2, 65.

[8] Frl. cand. phil. H. Czech ist es auch gelungen, in Pflanzenschnitten unter dem Mikroskop Ca nachzuweisen, worüber zu einem späteren Zeitpunkf berichtet werden soll.

sich jede Wasserart auf einfachste Weise auf einen etwaigen Ca- und Mg-Gehalt an Ort und Stelle prüfen.

2. Quantitative Bestimmung.

Die feinkristalline Beschaffenheit des gebildeten Metall-Ammoniumferrozyanids bewirkt in verdünnten Lösungen Trübungen infolge Bildung recht stabiler Suspensionen und gestattet daher die Ausführung nephelometrischer Bestimmungen durch den Vergleich mit der Trübung von Standardlösungen. Die Voraussetzungen für die Durchführung derartiger quantitativer Bestimmungen sind demnach Vorliegen verdünnter Lösungen (was jederzeit leicht zu erzielen ist), sowie Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen. Zu sämtlichen Bestimmungen wurde das Kolorimeter von Autenrieth benützt, das sich wegen seiner Handlichkeit für die folgenden Wasseruntersuchungen als sehr geeignet erwiesen hat.[9] Die Verwendung von $K_4 Fe(CN)_6$ ist, abgesehen von der geringeren Empfindlichkeit, auch wegen der gelben Farbe seiner wässerigen Lösung unstatthaft, weil die Eigenfarbe einer Lösung den Vergleich von Trübungen, wie es nachfolgende Methode erfordert, wesentlich erschwert. Aus diesem Grunde ist auch Erwärmung über 50° zu vermeiden, da sonst durch teilweise Zersetzung des $(NH_4)_4 Fe(CN)_6$ eine Gelb- bis Grünfärbung eintreten kann.

Ausführungsart: Die Versuchslösung wird zweckmäßig so weit verdünnt, bis sie höchstens $\frac{n}{100}$ geworden ist; hierauf pipettiert man 5 ccm in einen 10 ccm Meßkolben, füllt bis zur Marke mit Alkohol auf, schüttelt um und füllt wieder auf, bis keine Kontraktion mehr auftritt. Die wässerigalkoholische Lösung wird in eine trockene Eprouvette gebracht, in Wasser von 40 bis 50° auf diese Temperatur erwärmt und hierauf ein geringer Ueberschuß von festem $(NH_4)_4 Fe(CN)_6$ hinzugefügt. Man schüttelt dann um, läßt abkühlen und nephelometriert die Suspensions sofort im Näpfchen des Autenriethkolorimeters, nachdem vorher auf dieselbe Weise eine geeignete Keilfüllung mittels einer Lösung von bekanntem Titer hergestellt worden war. (Die Keilfüllungen sind frisch zu bereiten, da $(NH_4)_4 Fe(CN)_6$-Lösungen sich nach längerem Stehen unter Gelbfärbung zersetzen.)

---

[9] Ueber die Benützung des Autenriethkolorimeters siehe Münch. Med. Wochenschrift, Nr. 19 (1910).

In den nachfolgenden Tabellen seien nun Gehaltsbestimmungen reiner Lösungen in verschiedenen Verdünnungsgraden angeführt.

I. $CaCl_2$-Lösungen. (Alle Angaben in mg/cm³.)

	vorhanden	gefunden	Δ
1	0,0582	0,0578	— 0,0004
2	0,0582	0,0588	+ 0,0006
3	0,0874	0,0881	+ 0,0007
4	0,0874	0,0883	+ 0,0009
5	0,0436	0,0429	— 0,0007
6	0,0436	0,0433	— 0,0003
7	0,0291	0,0277	— 0,0014
8	0,0291	0,0287	— 0,0004
9	0,0146	0,0146	± 0,0000
10	0,0146	0,0148	+ 0,0002
11	0,0073	0,0080	+ 0,0007
12	0,0073	0,0078	+ 0,0005

II. $MgCl_2$-Lösungen. (Alle Angaben in mg/cm³.)

	vovhanden	gefunden	Δ
1	0,0985	0,0981	— 0,0004
2	0,0985	0,0991	+ 0,0006
3	0,0773	0,0779	+ 0,0006
4	0,0773	0,0778	+ 0,0005
5	0,0555	0,0554	— 0,0001
6	0,0555	0,0559	+ 0,0004
7	0,0370	0,0369	— 0,0001
8	0,0370	0,0377	+ 0,0007
9	0,0185	0,0182	— 0,0003
10	0,0185	0,0176	— 0,0009
11	0,0093	0,0083	— 0,0010
12	0,0093	0,0090	— 0,0003

Diese Bestimmungen wurden mit 1 bis 3 ccm Probelösung durchgeführt; wie die in den Tabellen eingetragenen Werte zeigen, gestattet es die nephelometrische Methode noch, quantitative Bestimmungen in Lösungen durchzuführen, die weniger als $\frac{n}{2000}$ sind. Es können demnach absolut und relativ kleine Ca- und Mg- Mengen erfaßt werden, was einen besonderen Vorteil darstellt. Es sei bemerkt, daß man den kleinsten prozentuellen Fehler dann begeht, wenn der Vergleichspunkt nahe dem dicken Ende des Kolorimeterkeiles liegt, also die zu untersuchende Lösung etwas verdünnter ist als die Vergleichslösung. Man hat es leicht in der Hand, diese Vergleichsverhältnisse nach einem Vorversuch durch geeignete Verdünnung herzustellen. Was die relative Genauigkeit der Analysen anlangt, so ist sie auch in hohem Maße von der Art des verwendeten Vergleichsinstrumentes abhängig und es ist wahrscheinlich, daß dieselbe, mit einem anderen Instrument und unter Bedingungen, die diesem angepaßt sind, noch wesentlich erhöht werden kann.

$(NH_4)_4 Fe(CN)_6$ reagiert auch mit Ba- und Sr-Salzen, allerdings bloß in konzentrierteren Lösungen. Durch Einhalten bestimmter Verdünnungsverhältnisse scheint eine quantitative Trennung dieser Elemente von Ca und Mg möglich zu sein; diesbezügliche Untersuchungen wollen wir uns vorbehalten.

3. Bestimmung der Härte des Wassers.

Die guten Ergebnisse, welche mit der beschriebenen Methode bei der quantitativen Bestimmung von Ca und Mg erzielt werden konnten, ließen es als wünschenswert erscheinen, dieselbe auch für die Härtebestimmung im Wasser zu verwenden, bei der es ja auf die Bestimmung dieser Elemente ankommt.

Ausführungsart: 5 ccm des zu untersuchenden Wassers (sehr harte Wässer werden vorteilhaft zuerst verdünnt) werden in einem 10 ccm Meßkolben mit Alkohol aufgefüllt und sonst so behandelt, wie bei der quantitativen Bestimmung beschrieben worden ist. Als Vergleichslösung dient zweckmäßig eine $\frac{n}{10}$ Lösung von $CaCl_2$, die vor der Verwendung noch auf das Fünf- bis Zehnfache zu verdünnen ist. Unter Berücksichtigung der eventuellen Verdünnung der Probe und der obligaten Verdünnung mit Alkohol ergibt sich die Berechnung des Resultates von selbst. (Verwendet

man die gleiche Vergleichslösung, so kann man für das Autenrieth-kolorimeter eine Kurve konstruieren, an der die Härtegrade direkt ablesbar sind.)

In nachstehender Tabelle sind die mittels der nephelometrischen Methode ermittelten Werte den gravimetrisch aufgefundenen gegenübergestellt.[10]

	Gesamthärte[11])		Δ	vorhanden in mg/l							
	Gravimetr.	nephelometr.									
1	38,17	39,1	+ 0,93	Ca O	150;	Mg O	173;	SO_3	185;	Cl	1,1
2	18,9	19,08	+ 0,18	„	285	„	53	„	26	„	1,4
3	7,7	7,85	+ 0,15	„	65	„	9	„	31	„	5
4	19,8	19,68	— 0,12	„	120	„	56	„	68	„	5
5	19,6	19,69	+ 0,09	„	105	„	65	„	36	„	6
6	13,0	13,14	+ 0,14	„	—	„	—	„	—	„	—
7	15,1	15,05	— 0,05	„	73	„	56	„	26	„	9
8	9,3	9,5	+ 0,2	„	285	„	135	„	46	„	117
9	20,6	21,1	+ 0,5	„	100	„	76	„	54	„	3
10	15,1	15,0	— 0,1	„	73	„	56	„	26	„	9
11	9,3	9,16	— 0,14	„	75	„	13	„	49	„	26
12	30,9	31,1	+ 0,2	„	135	„	124	„	136	„	49
13	29,5	29,2	— 0,3	„	100	„	139	„	148	„	1,1
14	13,6	13,56	— 0,04	„	115	„	18	„	22	„	1
15	20,3	20,55	+ 0,25	„	125	„	56	„	29	„	5
16	27,3	27,4	+ 0,1	„	185	„	63	„	100	„	29
17	19,3	19,75	+ 0,45	„	—	„	4	„	3	„	2
				Na O 14; $Al_2O_2 + Fe_2O_3$ 11,6; SiO_2 20.4							

Die Bestimmungen schwanken gewöhnlich um einige Zehntelhärtegrade, die eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus 2 bis 3 Bestimmungen. Sie zeigen fast durchwegs eine sehr gute Ueber-

[10] Die verwendeten, bereits analysierten, Wasserproben wurden uns von der Landwirtschaftlich-chem. Untersuchungsanstalt, Wien, zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. Mayerhofer danken wir auch an dieser Stelle für sein Entgegenkommen.

[11] Deutsche Härtegrade.

einstimmung mit den gravimetrisch gefundenen. Die verwendeten Wasserproben sind teils Trinkwässer, teils mäßig verunreinigte Abwässer, die nach einer vorausgehenden Filtration zur Bestimmung gelangten. Das Ergebnis der Tabelle sowie der Umstand, daß eine Bestimmung einige Minuten in Anspruch nimmt, lassen daher die nephelometrische Methode der Härtebestimmung im Wasser als empfehlenswert erscheinen.

Zusammenfassung:

Mit Hilfe von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ lassen sich in wässerig-alkoholischer Lösung Ca- und Mg-Salze mit höchster Empfindlichkeit bei kleiner Erfassungsgrenze nachweisen. Die vollständige Bindung der genannten Elemente gestattet eine schnell und einfach durchführbare gewichtsanalytische Bestimmung auf nephelometrischem Wege und damit auch eine neue Härtebestimmung.

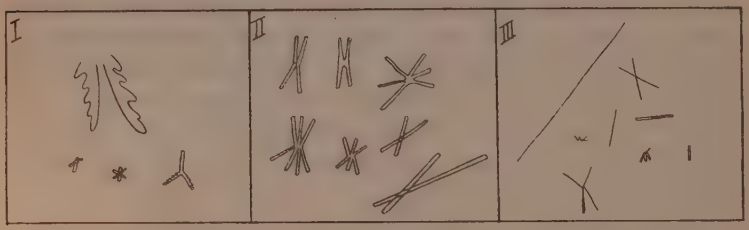
Die absolut und relativ kleinen Substanzmengen, die mit Hilfe der hier beschriebenen Methode qualitativ und quantitativ erfaßt werden können, kennzeichnen dieselbe als eine mikrochemische.

Der mikrochemische Nachweis von Cadmium und Zink als Pyridin-Doppelverbindung.

Von J. M. Kolthoff und H. Hamer.

(Mitteilung aus dem Pharmazeut. Laborat. der Ryks-Universität, Utrecht.)

G. Spacu bezw. G. Spacu und R. Ripan[1] haben gezeigt, daß Zink und Cadmium mit Rhodanid und Pyridin schwer lösliche kristallinische Doppelverbindungen geben vom allgemeinen Typus $[Me(C_5H_5N)_2(CNS)_2]$, und daß man diese Reaktion zum qualitativen Nachweis der genannten Metalle verwenden kann. Aus unseren Versuchen, über welche wir an anderer Stelle ausführlicher berichten werden, ergab sich nun, daß man an Stelle von



Cadmiumrhodanid. Pyridin Cadmiumbromid. Pyridin Zinkbromid. Pyridin

Rhodaniden auch Bromide verwenden kann, und daß die Reaktion auch für den mikrochemischen Nachweis der beiden Metalle auf dem Objektglase ausgezeichnet geeignet ist, wenn man folgendermaßen vorgeht:

Man mischt einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit einem kleinen Tröpfchen Pyridin und bringt dann, der üblichen Methodik gemäß, an den Rand der Flüssigkeit ein Körnchen Ammoniumrhodanid oder Kaliumbromid. Eine verdünnte Cadmiumlösung gibt in dieser Weise mit Pyridin und Rhodanid kleine prismatische Kristalle, welche quer durcheinander liegen können und im allgemeinen nur eine Länge von 6 bis 9 μ haben. Konzentriertere Lösungen geben größere Kristalle, welche oft federförmig ausgewachsen sind (vergl. Abb. 1). Mit Hilfe dieser Reaktion läßt sich

[1] G. Spacu, Bull. Soc. Stiinte Clui, 1, 348, 538, 576 (1922); vergl. Chem. Zentr., 94, II, 380, 1052, 508 (1923). 94, IV, 187 (1923); vergl. auch H. Großmann, Ber. 37, 566 (1904); Chem. Abstr., 18, 1259 (1924).

0,05 µg Cadmium noch eben deutlich nachweisen, wenn man den Tropfen nach einigem Stehen unter dem Mikroskop betrachtet. Wird die Kristallfällung anstatt mit Rhodanid mit Bromid ausgeführt, so erhält man größere farblose prismatische Kristalle, die gewöhnlich eine Länge von 12 bis 18 µ haben, jedoch auch größer sein können. (Vergl. Abb. 2.) Auch in dieser Weise kann man 0,05 µg Cd noch deutlich nachweisen, wenn man nach einiger Zeit Stehen beurteilt. Mit derselben Empfindlichkeit kann man das Cadmium neben der hundertfachen Menge Kupfer nachweisen, obwohl Kupfersalze mit dem Reagens auch eine kristallinische Verbindung liefern; da diese jedoch hellgrün gefärbt ist, so kann man zwischen diesen Kristallen die farblosen Prismen der Cadmiumverbindung leicht erkennen. Blei, Wismut und Mercurisalze stören und müssen daher vor der Ausführung der Reaktion entfernt werden.

Zink gibt mit dem Rhodanid- bezw. Bromid-Pyridinreagens auch kristallinische Verbindungen. In beiden Fällen bestehen die Kristalle meistens aus sehr dünnen, langgestreckten Nadeln, welche besonders mit Bromid sogar eine Länge von 75 µ erreichen können, aus verdünnteren Lösungen scheiden sie sich jedoch als kleinere Kristalle ab. (Abb. 3.) Wenn man die Reaktion mit Rhodanid ausführt, gibt 0,05 µg noch eine deutliche Reaktion, 0,02 µg dahingegen nicht mehr.

Mit Bromid ist 1 µg Zink noch nachweisbar, 0,1 µg nicht mehr.

Nickel, Kobalt und Mangan geben mit dem Rhodanidreagens auch kristallinische Verbindungen, stören hingegen nicht, wenn man die Reaktion mit Bromid ausführt. Im letzteren Falle setzt Aluminium die Empfindlichkeit auch stark herab; es muß ebenso wie Eisen entfernt werden. Ueber den makrochemischen Nachweis von Zink und Cadmium und deren quantitative Bestimmung als Pyridin-Doppelverbindung hoffen wir demnächst an anderer Stelle berichten zu können.

Zusammenfassung. Cadmium und Zink können mikrochemisch empfindlich mit einer Mischung von Pyridin und Rhodanid, bezw. Bromid nachgewiesen werden. Mit derselben Empfindlichkeit kann man das Cadmium auch neben Kupfer auffinden mit Bromid als Reagens.

Ueber eine Anwendung der Mikroanalyse in der Kohlenforschung.

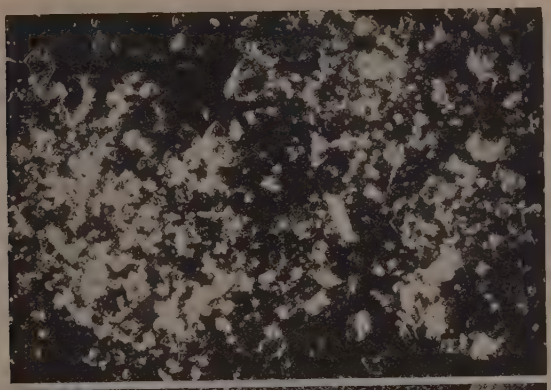
Von M. Dolch und R. Strebinger.

(Aus dem Lab. f. analyt. Chemie, Techn. Hochschule und dem techn. Lab. Dr. Dolch, Wien.)

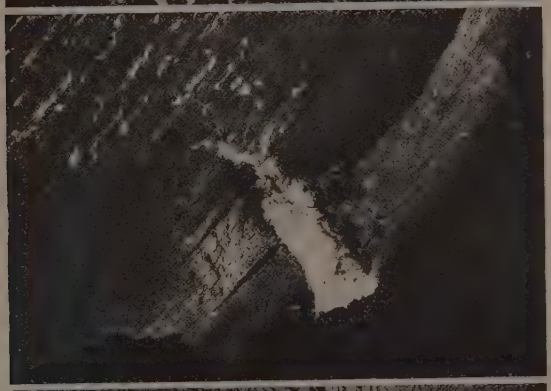
Zusammenfassung: Die nachfolgenden Ausführungen berichten über einen Fall, in welchem es lediglich durch die Anwendung der mikroanalytischen Untersuchungsmethoden möglich war, über das bisher nicht beobachtete Vorkommen kristallisierter paraffinischer Kohlenwasserstoffe in einer natürlichen Kohle Aufschluß zu gewinnen; in diesem, wie in einer Reihe analoger Fälle bietet die Mikroanalyse bisher wenig oder gar nicht berücksichtigte Möglichkeiten zu Feststellungen, die bis zu einem gewissen Grade auch wertvolle Aufschlüsse über die Struktur der Kohle bereitstellen können.

Gelegentlich der brennstofftechnischen Untersuchung der Kohle von Piberstein-Lankowitz im Köflacher Revier, einer Braunkohle des inneralpinen Miocäns, stieß der eine von uns wiederholt auf das Vorkommen geringer Mengen weißer Substanz in den einzelnen Schichtfolgen, aus welchen die Kohle aufgebaut ist, ohne daß es indessen möglich gewesen wäre, mit den spurenweisen Mengen von Material Versuche zur Aufklärung der Zusammensetzung dieser Einschlüsse vorzunehmen. Die systematische Untersuchung eines Probestückes von etwa 20 kg, das an der Oberfläche wieder Spuren der gesuchten Substanz als weißen Anflug erkennen ließ, führte zur Aufdeckung eines kleinen Ganges, welcher mit diesem Material erfüllt war und dessen photographische Abbildung in etwa siebenfach linearer Vergrößerung in dem nebenstehenden Bild Nr. 1 wiedergegeben ist. Der etwa ein bis zwei Millimeter breite Gang in dem Kohlenmaterial, welcher senkrecht durch die Schichtenfolge zieht, ist zum Teil mit einer weißen, glänzenden Masse erfüllt, gleichzeitig erkennt man auch in der nächsten Umgebung dieses Ganges eine Reihe von weißen Anflugstellen, die unter dem Mikroskop deutlich kristalline Struktur zeigen

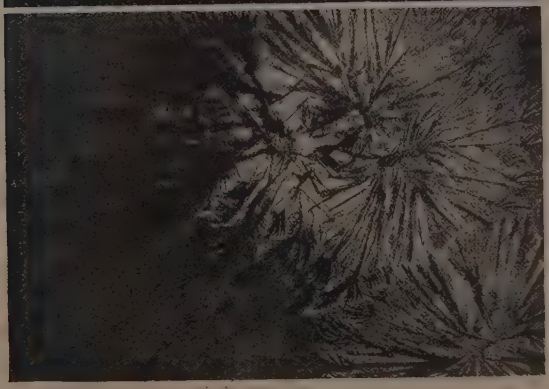
Kleine, unter dem Mikroskop mit der Nadel losgebrochene Splitter der Substanz wurden zunächst auf ihre Löslichkeit untersucht und dabei festgestellt, daß die in fast allen organischen



Nr. 1.



Nr. 2.



Nr. 3.

Lösungsmitteln vorhandene leichte Löslichkeit für den organischen Charakter des Materials spricht, wie denn auch aus diesen Lösungen stets wohlkristallisierte Abscheidungen wieder erhalten werden konnten. Die mit einem hinsichtlich Zusammensetzung unter dem Mikroskop als einheitlich erkannten und nicht zufällig verunreinigten Splitter vorgenommene Bestimmung des Schmelzpunktes ergab den Wert von 73,5° C, ohne daß indessen ein ganz scharfes Schmelzen festzustellen gewesen wäre, da vor dem vollständigen Verflüssigen in der Wärme ein Sintern der Substanz eintrat und die angegebene Temperatur jenen Punkt anzeigt, bei welchem die ganze Substanz bereits in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Ein Versuch mit einem zweiten Splitter der Substanz führte zu dem gleichen Ergebnis.

Um von der zu untersuchenden Substanz größere Mengen verfügbar zu bekommen, wurden eine große Anzahl von Kohlenstückchen, welche den weißen Anflug zeigten, der Extraktion mit Leichtbenzin unterworfen, die Extrakte gesammelt und dann gemeinsam aufgearbeitet; über diese Versuche soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden, hier bleibt nur festzustellen, daß es auf diesem Wege möglich war, ungefähr ein halbes Gramm der gesuchten Substanz zunächst in stark verunreinigter, aber doch kristalliner Form zu gewinnen und daß aus diesem Ausgangsmaterial durch mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton und Ausfrieren eine erste wie eine zweite Kristallisation (aus der Mutterlauge) zu gewinnen wären, die sowohl untereinander, als auch mit dem kristallisierten Material im Gang in der Kohle, hinsichtlich des Schmelzpunktes vollständig übereinstimmten, so daß angenommen werden darf, daß die auf dem Wege der Extraktion gewonnene Substanz chemisch identisch ist mit dem in der Kohle kristallisiert vorkommenden Körper. Damit war das Ausgangsmaterial für die anschließend zu besprechende Mikroanalyse gegeben.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz wurde mehrmals übereinstimmend mit 73,1° C ermittelt.

Die qualitative Mikroanalyse ergab die Anwesenheit einer geringen Menge mineralischer Substanz, welche offenbar in feinster Verteilung in unlöslicher Form (etwa Silikate) dem Untersuchungsmaterial beigemengt ist und durch wiederholte Filtration der acetonischen Lösung nicht zu entfernen war. Weiters wurde die Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel konstatiert.

Die quantitative Mikroelementaranalyse (Pregl) ergab als Mittelwert von fünf Bestimmungen:

Kohlenstoff 86,41%
Wasserstoff 13,19%
Asche 1,32%

Aus diesem Analysenergebnis kann nun gefolgert werden, daß dieser Körper nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, da alle Analysen übereinstimmend die Anwesenheit eines anderen Elementes ausschließen.

Es liegt demnach ein hochmolekular zusammengesetzter Paraffinkohlenwasserstoff vor, bezw. ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe. Von einer Molekulargewichtsbestimmung wurde Abstand genommen.

Gleichzeilig mit der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung wurde auch der Versuch unternommen, durch die mikroskopische Beobachtung Aufschluß über die Formbeschaffenheit des Körpers zu gewinnen

Bild Nr. 2, aufgenommen mit dem Zeiß bei etwa 30facher linearer Vergrößerung im durchfallenden Licht, läßt erkennen, daß das makroskopisch zweifellos als „kristallinisch" anzusprechende Material vielleicht ursprünglich aus kleinen Kristallen bestanden haben mag, daß aber die einzelnen Kristallflächen und Kanten verloren gegangen sind. Da aus Aceton bei minus 18° gearbeitet und die abgeschiedenen Kristalle dann abgenutscht wurden, kann als Erklärung dieser Tatsache wohl angenommen werden, daß die zunächst wohl ausgebildeten Kristalle an den Kanten und Flächen von dem Lösungsmittel angegriffen wurden und dadurch die ursprüngliche kristalline Form weitgehend verwischt wurde.

Das starke Kristallisationsvermögen der Substanz ist ohneweiters aus dem anschließenden Bild Nr. 3 zu erkennen, welches ebenfalls bei etwa 30facher, mit dem Zeiß vorgenommener linearer Vergrößerung gewonnen wurde; in diesem Falle wurde eine kleine Menge der Substanz auf den Objektträger aufgebracht, durch gelindes Erwärmen desselben zum Schmelzen gebracht und dann ruhig erstarren gelassen; es werden Kristallisationsgebilde erhalten, die ungemein kompliziert und aus einer Unzahl feiner gefiederter Nadeln zusammengesetzt sind; makroskopisch ist das starke Kristallisationsvermögen der Substanz daran erkenntlich, daß ein

größerer Tropfen geschmolzener Masse zu einem Gebilde erstarrt, das große Aehnlichkeit mit gewissen Fischschuppen zeigt und aus einer größeren Zahl von zentrisch geordneten Strahlenbüscheln besteht, wie zwei solcher Gebilde auch in der Mikroaufnahme erfaßt erscheinen.

Durch die Mikroanalyse erscheint der Nachweis geführt, daß die Substanz aus einem paraffinischen Kohlenwasserstoff besteht; die geringe Aschenbeimengung ist ohneweiters erklärlich durch Spuren von Kohle- bezw. Aschensubstanz der Kohle, die bei der Extraktion mit durchgegangen sind und deren Anwesenheit sich auch bei stärkerer Vergrößerung durch einzelne kleine Pünktchen in der sonst klaren und durchsichtigen Masse erkennen läßt.

An Hand des sehr hoch liegenden Schmelzpunktes kann man dann auch auf die Molekulargröße schließen, und es ist anzunehmen, daß es sich um ein Paraffin der Größenordnung C_{40} handelt, mithin um einen sehr hochmolekularen Kohlenwasserstoff.

Die gelegentlich anderweitiger Untersuchungen mit dieser Kohle vorgenommene Feststellung, daß der aus derselben gewonnene Teer nur minimale Mengen n i e d r i g schmelzenden Paraffins enthält, spricht dann für die Annahme, daß auch bei der dort gewählten sehr vorsichtigen Entgasung der Kohle — Tieftemperaturverkokung — diese hochmolekularen Paraffine weitgehend, wenn nicht vollständig zerstört, bezw. zu niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoffen abgebaut werden.

Ueber weitere Versuche zur Isolierung und Identifizierung solcher Körper in einzelnen uns zur Verfügung stehenden Kohlen soll zu späterer Zeit noch berichtet werden.

The Laboratories Chemical Microscopy at Cornell University, Ithaca, N. Y., U. S. A.

By E. M. Chamot.

(Laboratories of Chemical Microscopy, Cornell University.)

The completion in October 1923 of the new Baker Laboratory of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y. may be said to have marked an epoch in the science of Chemical Microscopy in America, since it opened to students and investigators a

Fig. 1.

microscopic laboratory unequalled in its material equipment and its facilities for study and research.

The building housing these laboratories is constructed of native stone and reinforced concrete and is fireproof throughout It is three stories high (see Fig. 1), and has in addition, a ground floor, basement and loft.

The laboratories devoted exclusively to chemical microscopy are located on the third floor of the building with windows facing the North. The elevation of the third floor is such, that day-light illumination from the North sky can be taken well above the tree tops.

The design and arrangement of these laboratories was based upon the experience of many years in teaching large classes of students. A course in microscopic qualitative analysis was first

offered in 1899, but after a few years it was found essential that instruction be given in general microscopy as applied to the study of problems arising in the chemical industries and in pure chemical research. With this end in view there was developed a combined lecture and laboratory course so planned as to familiarize the students with the uses of microscopes and their accessories as

Fig. 2.

applied to the study of chemical problems. This introductory course of 7-½ hours per week for one semester is required of all students specializing in chemistry at Cornell University and of all candidates for the degree of Doctor of Philosophy whose major work is in chemistry. At the present time Cornell University is the only American university having this requirement. It is necessary for the reader to bear these facts in mind if he is to fully comprehend the arrangement of the laboratories and the types of work tables which have been adopted. From 25 to 60 students are enrolled each semester for the introductory course. Having completed this course, more advanced courses are open to the student; as for example, inorganic or organic qualitative analysis (based upon the system of H. Behrens); forensic microscopy; the

study of metals, alloys and other materials of construction; the microscopy of foods and beverages; the study of textiles or paper fibers; etc., etc. To meet the needs of these diversified advanced courses, elaborate collections of reagents and of materials for study have been gathered together and additions thereto are constantly being made.

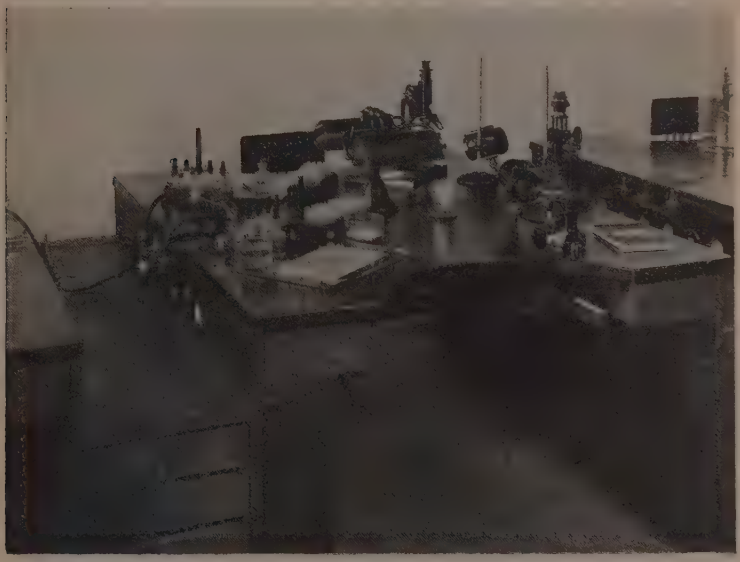


Fig. 3.

The main laboratory (room No. 378, Fig. 2, Fig. 3) contains tables for 36 students working simultaneously. Each work table is provided with a polarizing microscope and complete outfit of accessories including attachable mechanical stage, drawing camera af the Abbé type, micrometer, etc., and in addition, each work table is supplied with a set of reagents or with a set of vials containing all the materials for study required in the introductory course. These microscope accessories and other supplies are kept in drawers in the tables, see Fig. 4 and Fig. 5. Each work space is further provided with two electric lamps, one of them a special 6 volt adjustable 24 watt microscope lamp provided with parabolic condensing lens (made by the Bausch and Lomb Optical Co.) and so mounted upon a tall stand as to be applicable for illuminating

objects above as well as below the stage (see also Fig. 7). Into each of these lamps we have fitted a disk of the Corning Glass Works' „Daylight" glass of such thickness and color intensity as to yield white light of almost the exact quality of light from the North sky. This permits perfectly satisfactory work to be done on dark days and at night. The „Daylight" glass diskmay be instantly lifted out of the slot in which they fit and other ray filters inserted or disks of ground-glass may be substituted. The current for these lamps is obtained from a 110 volt A. C. passing through small

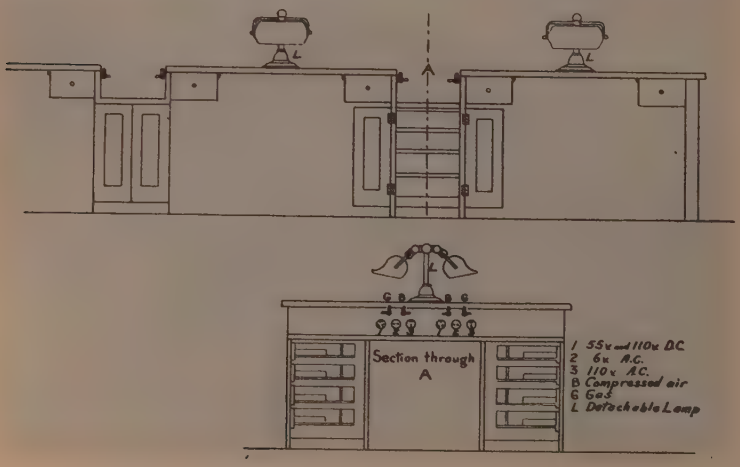


Fig. 4.

continuous-service „step-down" transformers fastened below the table. The current outlets for these lamps are installed in the sides of the troughs between the work spaces, see Fig. 4. In addition to these 6 volt outlets, each through has on each side outlets supplying 55 volts or 110 volts (three wire system) D. C. and 110 volts A. C. with wiring sufficiently heavy to carry 40 amperes. This gives each student a very wide range in the choice of illuminating devices when such are required for special research problems or a selection of currents for investigations. The throughs between the tables were designed to provide for these electric receptacles, to keep them off the table tops and to allow arc lamps to be employed in a horizontal position with the crater of the arcs lying in the axis of the mirrors of the microscopes. Gas and compressed-air cocks

are also placed in the sides of the throughs; thus the table tops are free from all plumbing and wiring except the table lamps (L in Fig. 4). These latter lamps (L) serve for the illumination of notebooks, text-books or provide light for various manipulations upon the table tops, the arms carrying shade and lamp-bulbs are hinged and are thus adjustable. Each student may therefore

Fig. 5.

illuminate his work without having the light interfere with other workers. No overhead lighting of the laboratory is essential. Thus there is no light which strikes the eye of a worker when he looks into his microscope. This feature is at present unique in laboratory design. Another unique feature of these table lamps is that they are all attached to „Ulexilite" bases into which the lamp standards „plug in". Raising a spring lever beneath the canopy of the lamp releases a locking device, a turn of about 5 mm. disengages a bayonet catch and the entire lamp can then be removed from the table leaving only a circular plate embedded in the table top. This gives a perfectly flat, clear table top for the use or demonstration of large instruments and provides free table space for special investigations. To replace the lamp the projecting

terminals (as in a plug receptacle) are inserted into two receptacle holes, the lamp is turned slightly and it looks in place. No tools are necessary and it is at once ready for work. These table lamps have been found to be admirably adapted to the laboratory requirements.

The cut-out table tops have been in use in our microscopic laboratories for over 20 years. We find them more desirable than

Fig. 6.

straight front tables; manipulations are easier and there is far less fatigue. The general arrangement of the table for work in qualitative analysis is well shown in Fig. 5.

For special research requiring flowing water, provision has been made in Room No. 378—A, see Fig. 2. Small sinks supplied with both hat and cold water are here placed between each work space. Water pumps may be attached to the faucets and thus suction may be obtained when necessary. As in the main laboratory each work space is provided with gas, blast and electric currents, while at the south end of the room a large hood is available. In rooms No. 378 and Nr. 378—A the tops of the work tables lie flush with the window sills, so that no shadows are cast and the

whole room is brighter, more cheerful and illumination of specimens on the stages of the microscopes by means of the microscope mirrors is simplified. The work tables have been placed at right angles to the windows instead of parallel with them in order to facilitate the circulation of the instructing staff without interfering with apparatus or illumination. This arrangement also saves space and time.

Fig. 7.

All microscope table tops are made of wood (birch) and all finished in dull black. A piece of plate glass[1] 30 × 30 cm serves to protect the table top in the event of spilling material during manipulations, and further serves to cover a keychart of the reagents in the blocks, with which each student is provided. This chart being on white paper provides a white background for observing dark colored precipitates.

Microscopes for special purposes are for the present grouped at the west end of the laboratory, see Fig. 2.

Room No. 382, Fig. 6, houses the photomicrographic equipment and also such other instruments as are best employed in a darkened

[1] First used by H. Behrens.

room (ultramicroscopes, fluorescence microscopes, etc.). The walls, ceiling and all furniture in this room are painted a dull black and a black curtain in the single window permits of darkening the room completely. Approximately half the area of this room is devoted to a photographic dark room (developing room). See Fig. 2. This room is particularly well equipped and conveniently arranged.

Our metallurgical microscopes have been arranged in a room which lies between room No. 384 and room No. 382. This disposition brings these instruments conveniently near the photographic developing room.

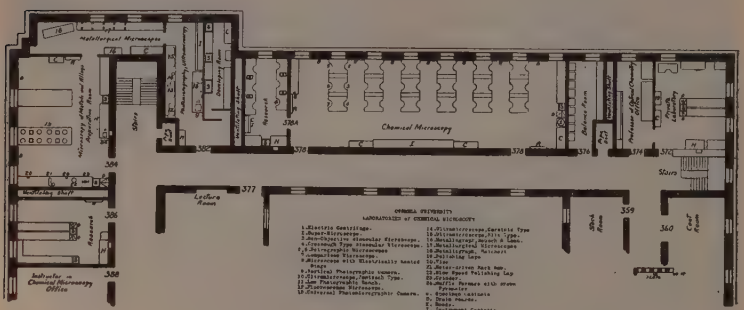


Fig. 8.

Room No. 384, Fig. 2, Fig. 8, is devoted to the preparation of metals and alloys for microscopic examinations, but its grinding and polishing machines are also available for preparing all sorts of material for microscopic studies. The large polishing table (No. 19, Fig. 2) embodies a number of novel and unique features. It was designed and built in the University shops. Its most interesting features are the devices for speed control and variation. The horizontal laps, eight in number, are driven by worm gears from leather disk wheels pressing against friction disks. A slipring variable speed 3 H. P. motor drives the friction disks. It is possible to vary the speed of each of the laps individually. All eight laps may be used simultaneously, or only single lap operated. The laps may be driven from 300 r. p. m. to 3000 r. p. m.

When research in chemistry of a general nature must be carried on in connection with optical studies, a laboratory equipped in standard fashion is available in room No. 386 (Fig. 2). Here

reagents may be prepared, extractions practised, etc. A. Bunge-Kuhlmann micro-balance is provided for microquantitative analyses.

The special instruments available for research are partially listed in Fig. 2 and can be seen in part in Figs. 2, 6 and 7.

These laboratories are at present unexcelled and probably nowhere equalled in their general equipment and facilities for study and research in chemical microscopy.

For convenience in administration and logical instruction all optical instruments employed by chemists have been grouped in closely adjoining rooms under the general supervision of the Professor of Chemical Microscopy. These other laboratories are those of Chemical Spectroscopy and Polarimetry, Refractometry and Colorimetry. The equipment of these laboratories is as complete as those devoted to Chemical Microscopy. The staff of instruction in the use of optical instruments consists of a professor, two instructors and three assistants.

Ueber die Anwendung des Cäsiumchlorids in der Mikrochemie.

Von Enrique Herrero Ducloux.

Aus den Lab. der Universitäten Buenos Aires und La Plata (Argentinien).

(Deutsche Uebersetzung von Prof. Miguel Fernández.)

Dem Forscher, der nach mikrokristallinen Formen sucht, um das Vorhandensein der Elemente auch in kleinsten Mengen feststellen zu können, fällt die große Zahl der Doppelsalze auf, die durch Verbindung der Metallchloride und des Cäsiumchlorids mit größter Leichtigkeit entstehen.

Unter den zahlreichen Forschern, die sich mit mikrochemischer Analyse beschäftigt haben[1], scheint nur Monin Chamot[2] diesen Doppelsalzen, als einem sicheren Mittel, die verschiedenen Elemente zu charakterisieren, eine besondere Wichtigkeit beizumessen, wenn schon bereits Groth[3] in seinem klassischen Werke zahlreiche Cäsiumverbindungen anführt unter Feststellung ihrer optischen Eigenschaften, und Moissan[4] in seinem grundlegenden „Traité de Chimie Minerale" unter Anführung ausführlicher Literaturangaben die fraglichen Doppelchloride [n Cl Cs m Clx My] behandelt.

Der Umstand, daß Kley, in der Neuauflage[5] des Behrens-schen Handbuches, diesen Verbindungen keinen besonderen Platz anweist, hat mich veranlaßt, in der vorliegenden Mitteilung meine persönlichen Beobachtungen zusammenzufassen, die auf den wertvollen Angaben der drei erstgenannten Autoren fußen.

Auf die zur Gewinnung der Salze angewandten Methoden brauche ich nicht einzugehen, da sie sich nicht von den bereits bekannten unterscheiden. Auch über die Herstellung der Mikrophotogramme ist nichts Besonderes zu bemerken.

Der Einfachheit halber habe ich die untersuchten Chloride in ähnlicher Reihenfolge angeordnet, wie man sie beim Gang der

---

[1] E. Herrero Ducloux, Los métodos modernos en microquimica, Anales Soc. Física y Química, XVIII, 9—18. Madrid, 1920.

[2] E. Monnin Chamot, Elementary chemical microscopy. New York, 1916.

[3] P. Groth, Chemische Kristallographie. Leipzig, 1906—1910.

[4] H. Moissan, Traité de Chimie Minérale. Paris, 1906.

[5] H. Behrens—P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse. Leipzig, 1921.

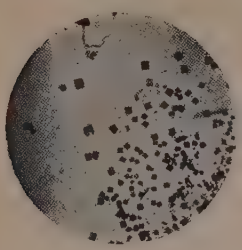


Fig. 1.

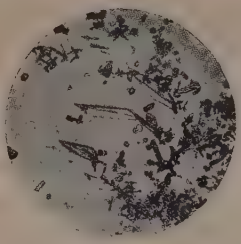


Fig. 2.

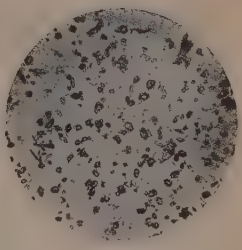


Fig. 3.

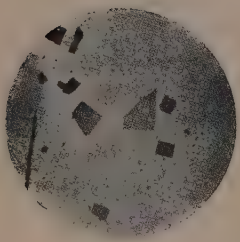


Fig. 4.

Fig. 5.

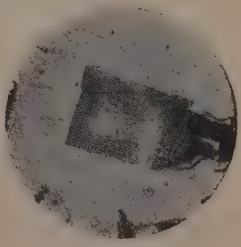


Fig. 6.

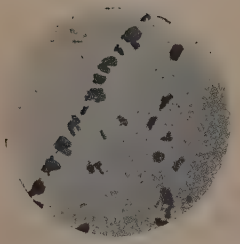


Fig. 7.

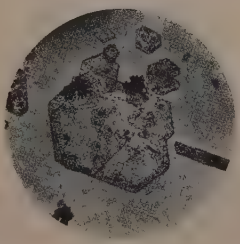


Fig. 8.

Fig. 9.

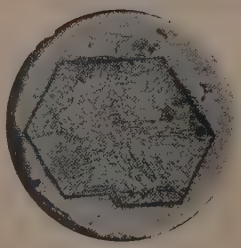


Fig. 10.

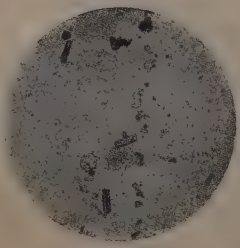


Fig. 11.

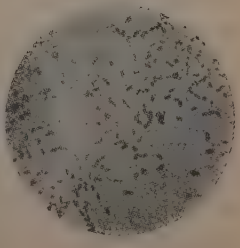


Fig. 12.

Analyse einzuhalten pflegt und den Entdecker des Salzes, nach den obgenannten Quellen, jeweils in Klammern beigefügt.

Silber.

Man kennt eine Verbindung:

$$Ag\,Cl,\ 2\,Cs\,Cl$$ (Wells und Wheeler)

die kleine, weiße, durch Wasser sich zersetzende Prismen des rhombischen Systems bildet, deren Maße nach Penfield die Werte ergeben: $a : b : c = 0{,}971 : 1 : 0{,}244$.

Fig. 1 zeigt das Resultat der Verdampfung von ammoniakalischem Silberchlorid und Cäsiumchlorid im Verhältnis 1 : 2. Die farblosen Kristalle dunkeln rasch nach, wobei sie undurchsichtig werden. Ihre kristallographischen Eigenschaften erlauben nicht, sie außerhalb des regulären Systems unterzubringen. Sie besitzen starkes Relief und unterscheiden sich von denjenigen, die man durch reines Silberchlorid unter denselben Bedingungen erhält, nur durch ihre beträchtlichere Größe und die geringe Variabilität ihrer Formen.

Quecksilber.

Durch die Arbeiten von Wells kennt man folgende Verbindungen:

$$Hg\,Cl_2,\ 3\,Cs\,Cl$$
$$Hg\,Cl_2,\ 2\,Cs\,Cl$$
$$Hg\,Cl_2,\ Cs\,Cl$$
$$2\,Hg\,Cl_2,\ Cs\,Cl$$
$$5\,Hg\,Cl_2,\ Cs\,Cl$$

Die erste bildet rhombische Prismen und entsteht durch Auflösen des Quecksilbersalzes in einer gesättigten Lösung von Cäsiumchlorid.

Die zweite entsteht in Form von dünnen Blättchen, wenn man entweder die Quecksilbermenge vermehrt, oder die Konzentration des Cäsiumsalzes vermindert.

Die dritte stellt ein dimorphes Salz dar, das kubisch auftritt, wenn bei seiner Bildung das Cäsiumsalz sich in großem Ueberschuß findet, dagegen rhombisch, wenn es nicht vorherrscht.

Die von mir beobachteten Kristalle zeigten eine sehr schwache Doppelbrechung, wobei die Auslöschungsrichtungen den Diagonalen der Würfelseite parallel sind; doch zeigen Kristallfragmente keine Doppelbrechung.

Die vierte bildet dünne Tafeln des monoklin-prismatischen Systems, die längs a (100) zu Zwillingen verwachsen sind. Sie entstehen beim Erkalten von Lösungen von $HgCl_2$, Cs Cl und $HgCl_2$.

Die fünfte gehört ebenfalls dem monoklin-prismatischen System an und wird durch Mischung von Lösungen der einfachen Salze im Verhältnis von 1 : 6 erhalten.

Die in Fig. 2 und 3 dargestellten Kristalle gehören fast ausschließlich den beiden Formen des dritten Typus an. Sie sind farblos, ohne Dichroismus, von sehr starkem Relief und sehr wechselnder Gestalt. Einige, die kubischen, zeigen keine Doppelbrechung; bei anderen, den rhombischen, ist sie schwach. Alle sind bis zu einem gewissen Grade hygroskopisch. In den Präparaten unterscheiden sie sich leicht von den Kristallen des Quecksilberchlorids, da diese farblos und rhombisch sind, mit schwachem Dichroismus, wenig hervortretendem Relief, gerader Auslöschung, mittlerer Polarisationsfarbe und positiver Doppelbrechung.

Blei.

Von diesem Metall kennt man vier Doppelchloride, die durch Fällung kochender Lösungen von Bleichlorid durch Cäsiumchlorid erhalten werden (Wells), nämlich:

$PbCl_2$, 4 Cs Cl	weiße Nadeln
$PbCl_2$, Cs Cl	schwach gelb
2 $PbCl_2$, Cs Cl	weiße Nadeln
$PbCl_2$, 2 Cs Cl	kubisch oktaedrisch (?)

Keines derselben halte ich, als mikrochemische Reaktion auf Blei für vorteilhaft, da ich sie nicht von den sehr vielgestaltigen Kristallen des reinen Bleichlorids, die ich erhalten habe, unterscheiden konnte.

Gold.

Man hat folgende zwei sonderbare Goldverbindungen erhalten:

$AuCl_3$, Cs Cl	(Wells und Wheeler)
$AuCl_3$, Cs Cl . $^1/_2 H_2O$	

Die erste ist monoklin-prismatisch mit a : b : c = 1,1255 : 1 : 0,7228 und $\beta = 108^\circ 24'$; sie bildet kleine Prismen, häufig nach c (001), q (021) und o (111), mit regelmäßiger Spaltbarkeit nach c.

Die zweite ist rhombisch, in rechteckigen Tafeln nach a (100) begrenzt durch b (010) m (110) und n (120). Die Ebene der optischen

Achsen entspricht c (001) und die Bisectrix des Achsenwinkels fällt mit a zusammen.

Die Kristalle der Fig. 4, 5 und 6 sind von hellgelber Farbe, nicht hygroskopisch, ohne bei einigen jedoch mit sehr schwachem Dichroismus, von mittlerem Relief und niederer Polarisationsfarbe. Sie besitzen schiefe Auslöschung, mit einem Löschungswinkel von 31° und positiver Doppelbrechung. Sie sind zweiachsig, gehören dem rhombischen System an und können mit der zweiten Formel $Au\,Cl_3, Cs\,Cl, {}^1/_2\,H_2O$ identifiziert werden. Sie stellen rechteckige, einzelne oder zu Kristallkomplexen zusammentretende Tafeln dar, können aber auch als längliche Prismen auftreten. Ihre Struktur ist sehr charakteristisch, körnig oder retikulär, mit eigenartigen Korrosionsfiguren. In Zedernöl zersetzen sie sich.

Platin.

Streng studierte eine durch Belichtung erhaltene Verbindung, die in Prismen, Doppelpyramiden und Zwillingen auftritt, deren Achsen Winkel von 75° und 90° gegeneinander bilden. Sie zeigt hervorragenden Dichroismus.

Meinerseits habe ich Nadeln und tetragonale Prismen erhalten mit hoher Polarisationsfarbe. Diese zeigten positive, jene negative Doppelbrechung. Untermischt mit ihnen fanden sich kubische Kristalle. Die einen wie die anderen waren sehr klein, schwer deutlich zu photographieren; sie entsprechen, in Anbetracht der Konzentrationen der beteiligten Lösungen, den Formeln:

$$Pt\,Cl_2, Cs\,Cl \quad \text{und} \quad Pt\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl$$

Palladium.

Man kennt ein Doppelchlorid dieses Metalles, das folgender Formel entspricht:

$$Pd\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl$$ (Godeffroy, 1878; Gutbier und Krell, 1905)

Durch Verdampfen einer salzsauren Lösung erhielt ich einen flockigen, mikrokristallinen Niederschlag, dessen Kristalle von starkgelber bis orangegelber Farbe waren, mit starkem Relief und von sehr schwachem Dichroismus. Sie bildeten kurze rechteckige Prismen und kreuzförmige Zwillinge, zeigten schwache positive Doppelbrechung, gerade Auslöschung und regelmäßige Spaltbarkeit.

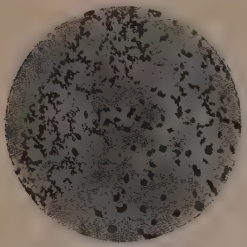


Fig. 13.

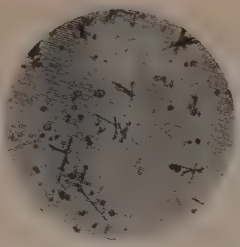


Fig. 14.

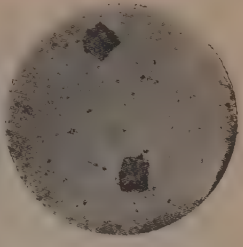


Fig. 15.

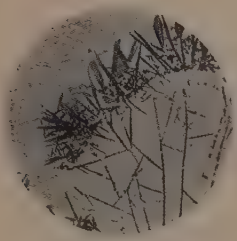


Fig. 16.

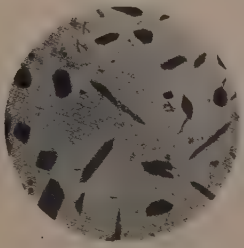


Fig. 17.

Fig. 18.

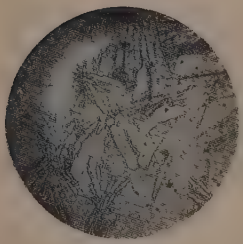


Fig. 19.

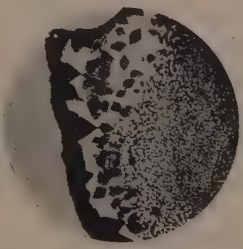


Fig. 20.

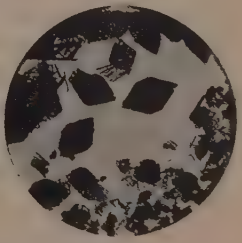


Fig. 21.

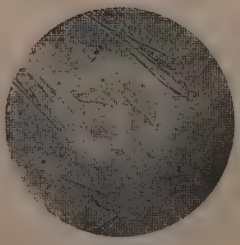


Fig. 22.

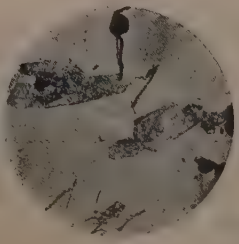


Fig. 23.

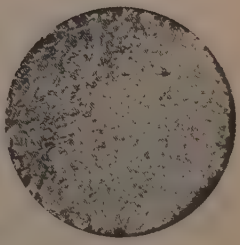


Fig. 24.

Arsen.

Von den bekannten Verbindungen (Wheeler) ist die der Formel

$2\,AsCl_3, 3\,CsCl$ (trigonal, pseudokubisch)

am vollständigsten untersucht worden.

Fig. 7 zeigt die Verbindung als Prismen und hexagonale Tafeln. Sie sind von gelb-grauer Farbe, beinahe undurchsichtig, von starkem Relief, sehr schwachem Dichroismus, regelmäßiger Spaltbarkeit, körniger Struktur und sehr schwacher, negativer Doppelbrechung.

Wismut.

Es sind drei Doppelchloride studiert worden:

$BiCl_3, 3\,CsCl$
$BiCl_3, 6\,CsCl$
$2\,BiCl_3, 3\,CsCl$
} (Remsen und Bringham, 1892; Wells und Foote, 1900)

Die von mir erhaltenen Kristalle (Fig. 8, 9 und 10) sind charakteristisch; von schmutzig-weißer bis gelblich-grauer Farbe, ohne jeden Dichroismus, mit starkem Relief und einem Brechungsindex über 1.512. Sie sind sehr schwach positiv doppelbrechend und geben eine grau-bläuliche Polarisationsfarbe. Sie zeigen gerade Auslöschung, sind zweiachsig und müssen, ihrem Verhalten nach, zum rhombischen System gehören. Ihre Form ist sehr variabel, doch wiegen hexagonale und rhombische Tafeln, sowie Prismen vor. Zwillinge sind häufig. Die netzartige und körnige, sehr eigenartige Struktur der Kristalle bildet, schon an sich, ein sehr wertvolles Erkennungszeichen.

Antimon.

Bekannt sind folgende Doppelchloride:

$2\,SbCl_3, 3\,CsCl$ (Saunders)
$SbCl_3, 6\,CsCl$ (Godeffroy, 1876)
$SbCl_4, 2\,CsCl$ (Wells und Metzger, 1901)
$SbCl_5, \quad CsCl$ (Setterberg, 1882)

Die Kristalle der Fig. 11 entsprechen den Mengenverhältnissen der ersten Formel. Es sind hexagonale Tafeln und Prismen von geringer Größe, schmutzig-weißer Farbe, ohne Dichroismus, von mittlerem Relief und schwacher Doppelbrechung, die ich geneigt bin, für rhombisch zu halten. Die Tafeln besitzen niedere, die

Prismen sehr hohe Polarisationsfarbe und die letzteren gerade Auslöschung. Beide zeigen sonderbare Strukturen.

Cadmium.

Man kennt ein gut charakterisiertes Doppelsalz der Formel:

$$Cd\,Cl_2, Cs\,Cl$$ (Rimbach, 1902)

Die Kristalle der Fig. 12 und 13 erhielt ich aus äquimolekularen Lösungen. Sie sind farblos, von starkem Relief, schwacher Doppelbrechung und zeigen niedere Polarisationsfarbe. Die herrschende Form ist die der Doppelpyramide mit gerader Auslöschung und positiver Doppelbrechung. Ihre Dimensionen sind äußerst gering, doch macht sie ihre charakteristische Form wertvoll zur Bestimmung des Cadmium. Aendert man die Proportion des Cäsiumchlorids, so erscheinen (Fig. 14) andere ebenfalls charakteristische Formen, Nadeln in radiären Bündeln und hexagonale Blättchen von geringer Größe.

Zinn.

Untersucht wurden drei Doppelchloride

$$Sn\,Cl_4, 2\,Cs\,Cl$$
$$Sn\,Cl_2,\ Cs\,Cl$$

Da sie dem regulären System angehören und nur als Oktaeder auftreten, ist ihre Bedeutung als mikrochemische Reaktion gering.

K l e y ist, in der neuen Auflage von B e h r e n s, geneigt, in den Doppelsalzen des Cäsium, Chlor durch Jod zu ersetzen und erhält dadurch sehr günstige Ergebnisse.

Kupfer.

Es werden folgende Verbindungen, als gut charakterisiert, zugelassen:

$$\left.\begin{array}{l} Cu\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl \\ Cu\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl, 2\,H_2O \\ 2\,Cu\,Cl_2, 3\,Cs\,Cl, 2\,H_2O \end{array}\right\}$$ (Wells, 1892)

Die erste bildet gelbe rhombische Prismen, die zweite ist ein grün-blauer Körper, der durch Wasserentziehung gelblich wird; die dritte stellt dunkelgraue, trikline Prismen dar.

In Fig. 16, 17 und 18 gebe ich die von mir untersuchten Formen wieder, die durch Konzentrationen, die der ersten Formel entsprechen, erhalten wurden. Es sind nicht hygroskopische Kristalle

von gelb-roter oder gelber Farbe, je nachdem es sich um dünne Prismen oder rechteckige Tafeln handelt. Sie zeigen schwachen Dichroismus, positive Doppelbrechung und mittleres Relief. Die Tafeln zeigen geringeres Relief, gerade Auslöschung und grüne Polarisationsfarbe; die Prismen ebensolche Auslöschung, stärkeres Relief und rötliche Polarisationsfarbe. Man kann sie als zum rhombischen System gehörig betrachten.

Aluminium.

In der Literatur findet sich keine Angabe darüber, daß dieses Element mit Cäsium Doppelsalze bilde. Bei Verwendung von äquimolekularen Lösungen erhielt ich die Kristalle der Fig. 19, sehr wahrscheinlich dem von Moissan (Bd. IV, 54) angeführten $Al Cl_3$, $Na Cl$ entsprechend. Sie sind farblos, von schwachem Relief, ohne Dichroismus, einachsig doppelbrechend und von niederer Polarisationsfarbe, zeigen gerade Auslöschung und gehören ihren Eigenschaften nach zum tetragonalen System.

Eisen.

Es müssen drei Doppelchloride in Betracht gezogen werden:

$$\left.\begin{array}{l} 2\,Fe Cl_3, 6\,Cs Cl + 2\,H_2O \\ 2\,Fe Cl_3, 4\,Cs Cl + 2\,H_2O \\ 2\,Fe Cl_3, 2\,Cs Cl + \quad H_2O \end{array}\right\} \text{(Walden, 1894)}$$

Diese Salze werden als von roter Farbe beschrieben, erscheinen jedoch in meinen Präparaten hochgelb (Fig. 20 und 21) und in Tafeln oder Stäbchen von charakteristischer Form, wobei in einigen Fällen letztere derart angeordnet waren, daß daraus die ersteren entstanden. Sie sind nicht hygroskopisch, zeigen bedeutenden Dichroismus, ein starkes Relief und sehr schwache Doppelbrechung. Bei den Stäbchen ist die Auslöschungsrichtung gerade, während sie bei den Tafeln einen Winkel von 45° mit der Hauptachse bildet. Die kleinen Prismen zeigen negative Doppelbrechung.

Zink.

Die Doppelchloride des Zinks, die untersucht wurden, sind:

$$Zn Cl_2, 2\,K Cl \qquad \text{(Marignac, 1857)}$$

und

$$Zn Cl_2, 2\,Na Cl, 3\,H_2O \qquad \text{(Marignac, 1857)}$$

ein Doppelsalz des Cäsium wird nirgends erwähnt.

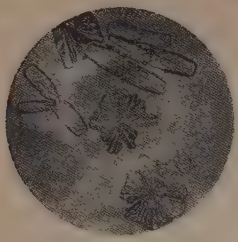


Fig. 25.

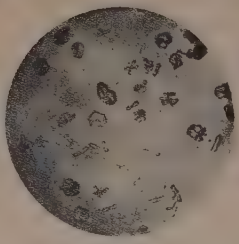


Fig. 26.

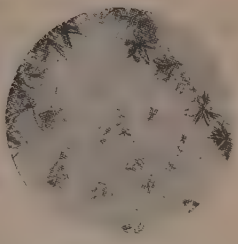


Fig. 27.

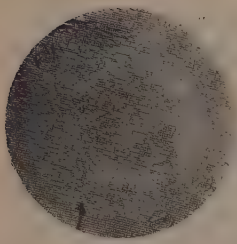


Fig. 28.

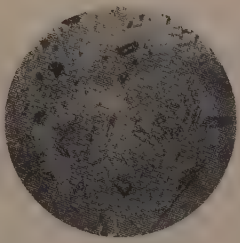


Fig. 29.

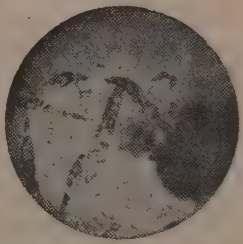


Fig. 30.

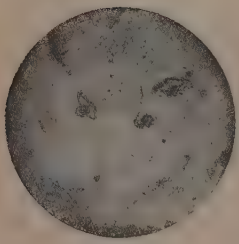


Fig. 31.

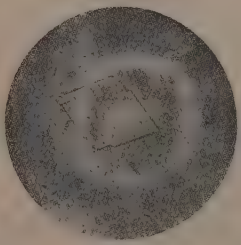


Fig. 32.

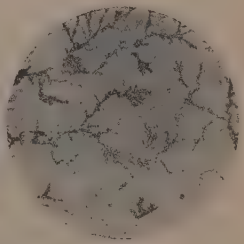


Fig. 33.

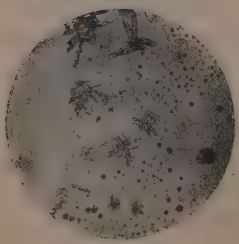


Fig. 34.

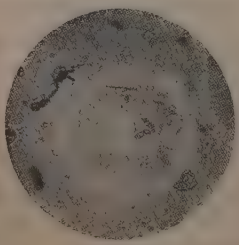


Fig. 35.

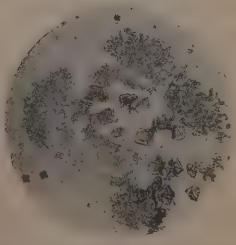


Fig. 36.

Die in Fig. 22 und 23 dargestellten Kristalle erhielt ich aus Mischungen entsprechend der Formel $Zn\,Cl_2$, 2 Cs Cl. Sie sind farblos, von sehr geringem Relief, ohne Dichroismus, in höchstem Grade zerfließlich und zeichnen sich durch ihre feine und sehr komplizierte Struktur aus. Sie erscheinen einachsig, mit gerader Auslöschung, sehr niederer Polarisationsfarbe und negativer Doppelbrechung.

Nickel.

Man läßt drei gut definierte Salze gelten:

$$Ni\,Cl_2,\quad Cs\,Cl$$
$$Ni\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl$$

die in wasserfreiem Zustand von gelber Farbe und in Wasser dissoziierbar sind.

Aus Mischungen von Lösungen, die der zweiten Formel entsprechen würden und die lange Zeit hindurch im Exikator mit Schwefelsäure gehalten wurden, erhielt ich sehr kleine Kristalle (Fig. 24) von sehr heller, gelb-grüner Farbe, die entweder linsenförmig waren oder Prismen mit Doppelpyramiden bildeten.

Mangan.

Die untersuchten Doppelchloride sind zahlreich:

$Mn\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl, 3\,H_2O$
$Mn\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl, 2^1/_2\,H_2O$ } (Godeffroy, 1878)
$Mn\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl$

$Mn\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl, 2\,H_2O$
$Mn\,Cl_2,\quad Cs\,Cl, 2\,H_2O$ } (Saunders, 1892)

Die von mir erhaltenen dürften fast ausschließlich der letzten Formel entsprechen. Sie besitzen sehr verschiedene, stets charakteristische Formen, sei es, daß sie Einzelkristalle, wie Prismen oder Tafeln, oder Zwillinge oder Vierlinge in Form von radiären Bündeln bilden. Sie sind farblos, ohne Dichroismus, von mittlerem Relief, hoher Polarisationsfarbe und starker Doppelbrechung. Die Prismen und die hexagonalen Tafeln zeigen gerade, die unregelmäßigen Formen schiefe Auslöschung. Alle Kristalle sind zweiachsig; die zuletzt genannten Formen gehören in das trikline, die zuerst genannten in das rhombische System.

Kobalt.

Durch Verwendung äquimolekularer Lösungen:

$Co\,Cl_2, Cs\,Cl$ (Fig. 29)

und solcher im Verhältnis 1 : 2

$Co\,Cl_2, 2\,Cs\,Cl$ (Fig. 30 bis 32)

erhielt ich zerfließliche Kristalle von hellblauer, etwas grünlicher Farbe, wenig hervortretendem Dichroismus, mittlerem Relief und deutlicher Doppelbrechung. Ihre Polarisationsfarbe variiert von grau-bläulich bis zum Grün erster Ordnung. Die herrschenden Formen sind rhombische und hexagonale Tafeln, deren Auslöschungsrichtungen bei jenen mit den Diagonalen des Rhombus, bei diesen mit den Achsen der Tafeln zusammenfallen. Letztere scheinen ein-, erstere zweiachsig zu sein.

Calcium.

Durch sehr langsames Verdampfen von Lösungen, in denen das Verhältnis der Komponenten der Formel $Ca\,Cl_2, Cs\,Cl$ entsprach, wurden dendritische Formen (Fig. 33) und in Gruppen angeordnete Prismen (Fig. 34) erhalten. Sie sind farblos, ohne Dichroismus, von mittlerem Relief, doppelbrechend, von regelmäßiger Spaltbarkeit und hoher Polarisationsfarbe. Ihr Auslöschungswinkel beträgt 46° 30'. Die Kristalle sind zweiachsig, mit positiver Doppelbrechung und müssen als triklin angesehen werden.

Magnesium.

Bei Verwendung entsprechender Konzentrationen wie beim Calcium, erhielt ich beim Magnesium sonderbare kristalline Formen (Fig. 35), rechteckige Tafeln, die nach Art der Feldspathe geriefte Zwillinge bilden. Es sind farblose Kristalle, ohne Dichroismus, mit mittlerem Relief und regelmäßiger Spaltbarkeit, sowie mittlerer positiver Doppelbrechung. Sie besitzen niedere Polarisationsfarbe und ihr Auslöschungswinkel variiert je nach den Kristallen von 46° 30' bis 37°. Alle sind zweiachsig und wahrscheinlich triklin. Infolge ihrer starken Zerfließlichkeit sind sie schwer zu beobachten.

Thallium.

Dieses Metall bildet drei Salze:

$Tl\,Cl_3, 3\,Cs\,Cl, H_2O$
$2\,Tl\,Cl_3, 3\,Cs\,Cl$
$Tl\,Cl_3, 2\,Cs\,Cl$

} (Pratt, 1895)

Die besten Resultate erhielt ich mit Lösungen entsprechend der Formel: $2\,Tl\,Cl_3, 3\,Cs\,Cl$ nämlich farblose Kristalle (Fig. 36 und 37) mit geringem Relief, ohne Dichroismus und von schwacher negativer Doppelbrechung. Sie sind einachsig und gehören zum hexagonalen System.

Cer.

Schlägt man das gleiche Verfahren ein wie beim Calcium und Magnesium, das heißt, sucht man die Formel: $Ce\,Cl_3, Cs\,Cl$, so bilden sich farblose Kristalle (Fig. 38), ohne Dichroismus, mit geringem Relief, regelmäßiger Spaltbarkeit und einem Brechungs-

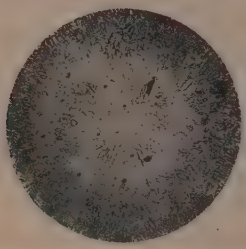


Fig. 37.

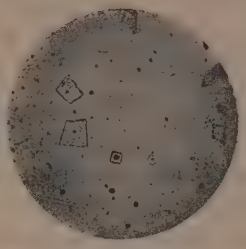


Fig. 38.

index von etwa 1,58. Ihre Doppelbrechung ist gering und die Polarisationsfarben verschieden, jedoch niedrig. Die Formen sind variabel und ihre Auslöschungsrichtungen bilden Winkel von 11° 5' mit den längsten Kanten der Tafeln. Alle erscheinen zweiachsig.

Indium.

Mit der Konzentration

$In\,Cl_3, 3\,Cs\,Cl$

stellte ich kristalline Körnchen dar, die nicht photographierbar waren, starke Doppelbrechung besaßen und deren geringe Größe nicht erlaubt, sie als zu einem bestimmten Kristallsystem gehörig anzusprechen, wennschon sie im konvergenten polarisierten Licht zweiachsig zu sein scheinen.

Kleine mikrochemische Beiträge.

Von L. Rosenthaler, Bern.

III. Mitteilung [1].

Zum Nachweis von $Cu^{\cdot\cdot}$.

Die oxydierende Wirkung eines Gemisches von Kupfersulfat und Blausäure, die Leukofarbstoffe, Phenole, Amine und dergleichen in gefärbte Stoffe überführt, wird fast ausschließlich zum Nachweis der Blausäure benützt, doch weiß man schon längst, daß man diese Reaktionen auch zum Nachweis von Kupfer verwenden kann und in einzelnen Fällen ist auch davon Gebrauch gemacht worden, so durch Bourguelot und Bougault.[2] Eine eingehendere Untersuchung über Erfassungsgrenze und Empfindlichkeit liegt meines Wissens nicht vor. Ich habe deshalb einige Versuche in dieser Richtung angestellt.

Als Reagentien wurden verwendet einprozentige Lösungen von Guajakharz, Aloïn, Benzidin, α-Naphtol, Guajakol, Leukomalachitgrün, Pyramidon, das letztere in wässeriger, die übrigen in weingeistiger Lösung, ferner alkalische Phenolphtaleinlösung nach Thiéry.

Die Reaktion wurde so ausgeführt, daß zu 1 bis 2 Tropfen Reagens ebensoviel sehr verdünnte Blausäure (1 mg HCN in 100 ccm) und zuletzt die Kupferlösung hinzugegeben wurde. Die entstehenden Färbungen sind bekanntlich für Guajak blau, für Aloïn rot, für Benzidin grünlich, für α-Naphthol bläulich, für Leukomalachitgrün grün, für Pyramidon violett und für alkalisches Phenolphtalein rot.

Am empfindlichsten (und zwar ungefähr gleich empfindlich) erwiesen sich Guajak, Aloïn und Benzidin; sie reagierten positiv noch mit 0,1 ccm einer Kupfersulfatlösung 1 : 40000. Dies entspricht 2,5 γ $CuSO_4 + 5\,H_2O$ oder rund 0,6 γ $Cu^{\cdot\cdot}$; ebenso (die Grünfärbung der Benzidin-Reaktion verschwindet rasch wieder) traten diese Reaktionen mit 0,5 ccm einer Lösung 1 : 20000 ein, aber erst mit 0,5 ccm einer Lösung 1 : 100000. Mit 0,05 ccm der Lösung 1 : 10000 reagierte noch das α-Naphtol, die übrigen Reagentien auch mit dieser nicht. Sie wurden deswegen nicht weiter untersucht.

---

[1] Vorhergehende Mitteilung siehe diese Zeitschrift, II., S. 29 (1924).

[2] Journ. Pharm. Chim. VI. 6, 120 (1897).

Fehlerquellen scheinen für diese Reaktionen nicht vorhanden zu sein, da alle anderen Stoffe, welche die genannten Farbenreaktionen hervorrufen, dies ohne Blausäure tun, entweder direkt wie Fe‴ oder wie Fe″ nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd.

Komplexe Rhodanide als Alkaloidfällungsmittel.

Bei dem Charakter des Rhodans als „organisches Halogen" war es von vornherein wahrscheinlich, daß Kaliumquecksilberrhodanid oder Kaliumwismutrhodanid ebenso Fällungen mit Alkaloiden geben würden wie etwa die entsprechenden Jodide. Man erhält Lösungen der genannten Verbindungen, indem man Quecksilber(2-)nitrat und Wismutnitrat mit konzentrierter Kaliumrhodanidlösung verreibt. Der Neigung der Lösungen schon mit Wasser sich zu trüben, wirkt man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entgegen, bei der Wismutverbindung außerdem durch Zusatz von Mannit.

Man erhält so Lösungen, die auch bei Verdünnung mit der zehnfachen Menge Wasser klar bleiben, aber mit Lösungen von Alkaloidsalzen Fällungen geben. Die Wismutlösung fällt noch eine 0,01prozentige Lösung von Chinin- und Strychninhydrochlorid, die Quecksilberlösung ebenfalls eine 0,01prozentige Lösung des Strychninsalzes und eine 0,1prozentige des Chininsalzes. Da die Reagentien keine Vorteile vor bereits bekannten bieten, wurde die Untersuchung nicht weiter ausgedehnt.

Ueber die mikrochemischen Reaktionen der Psikain-Base.

Psikain ist das Bitartrat des d,ψ-Kokains, das von R. Willstätter auf rein chemischem Wege dargestellt worden ist. Da es als Anästhetikum verwendet wird, so ist es von praktischem Interesse, sein analytisches Verhalten zu kennen, damit man es gegebenenfalls nachweisen und besonders auch vom Kokain unterscheiden kann. Auch theoretisch hat es ein Interesse, zu prüfen, wie weit zwei nur konfigurativ verschiedene Stoffe in analytischer Hinsicht ein verschiedenes Verhalten zeigen. Um diesen Vergleich leichter zu ermöglichen, sind die Reaktionen des Kokains gleichfalls angegeben worden.

Da die Weinsäure-Komponente des Psikains bei einigen Reaktionen stört, in der Analyse ohnedies die Alkoloidsalze zunächst in freie Basen übergeführt werden, so wurde zunächst die Psikain-Base durch Ausäthern der mit Ammoniak versetzten

Lösung gewonnen. Zu den Reaktionen wurde sie mit ein wenig verdünnter Essigsäure in Lösung gebracht. Die Reagentien wurden, soweit nichts anderes bemerkt ist, in festem Zustande verwendet.

Reagens	Psikain-Base	Kokain
(Tetranitrito-diamino-kobalti)-Natrium	An den Kristallen des Reagens treten Büschel von Nadeln und Stäbchen auf	Büschel feiner, langer Nadeln oder Garben [3]
(Hexanitrito-kobalti)-Natrium	Amorpher Niederschlag	Zuerst amorpher Niederschlag, dann Sträuße und Büschel aus Nadeln
Trinitroresorzin	Amorpher Niederschlag	Pilzrasenartige Gebilde
Natriumperchlorat	Aus dem erst amorphen Niederschlag entstehen alsbald eine Reihe von verschiedenen Gebilden, Verzweigungssystemen, die aus Nädelchen oder Federchen zusammengesetzt sind; später entstehen auch derbere Platten	Beim Verdunsten eisblumenartige Gebilde; bei stärkerer Konzentration sofort amorpher Niederschlag, der durch Reiben in rhombische und quadratische Kristalle übergehen kann
Chromsäure, 3%ig	Amorpher Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Reagens löst und auf Zusatz von Salzsäure ausfällt	Wie Psikain
Quecksilberchlorid 5%ig	Amorpher Niederschlag	Wie Psikain
Kaliumpermanganat, 1%ig	Amorpher Niederschlag	Kugeln oder Plättchen mit zackigen Rändern, auch Büschel aus federartigen Gebilden
Kupfer-Bleinitriat-Reagens	Nach einiger Zeit lange Stäbe, Spieße und Prismen	Bald schmale, bald breitere grüne Prismen (darunter trigonale)

[3] Die früher (Schweizer Apotheker-Zeitung 61, Nr. 10, 1923) als Nebenformen beschriebenen plattenartigen Formen wurden mit reinstem synthetischem Kokain nicht beobachtet, sind also wohl einem Nebenalkaloid zuzuschreiben.

Reagens	Psikain-Base	Kokain
Kaliumjodid	Alsbald wedel- und fiederartige Gebilde, Doppelpinsel u. dgl.	Tröpfchen, aus denen beim Reiben Aggregate aus (oft radial angeordneten) Stäben und Spießen entstehen
Natriumnitrat	Alsbald Nadeln in Büscheln, Garben, Pinseln u. dgl., auch gröbere Skelette	In verdünnter Lösung negativ
Goldchlorid, 5%ig	Sofort amorpher Niederschlag	Aus verdünnter Lösung gegabelte und X-förmig gekreuzte Nadeln, aus konzentrierter Dendriten und H-förmige Kristalle
Platinchlorid, 5%ig	Sofort amorpher Niederschlag	Federige Kristalle
Jodsäure, 10%ig	—	—

Die Vergleichung der in obiger Tabelle beschriebenen Reaktionen zeigt, daß Kokain und die Psikain-Base nur in wenigen Reaktionen übereinstimmen; in den meisten sind sie so verschieden, daß eine Unterscheidung leicht möglich ist. Zum Nachweis der Psikain-Base sind besonders geeignet: Natriumnitrat, Natriumperchlorat, Kaliumjodid und das Kupfer-Bleinitrit-Reagens.

Die mikroanalytische Bestimmung des Kupfers und Nickels nebeneinander.

Von R. Strebinger und J. Pollak.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Technische Hochschule, Wien.)

Mit der Ausgestaltung der Mikromethodik, einzelne Elemente quantitativ zu bestimmen, stellte sich alsbald die Notwendigkeit ein, auch Trennungen einzelner Elemente voneinander bei minimalsten Mengen an gelöstem Stoff durchführen zu können. Ueber diesbezügliche Arbeiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden. Es soll nun auch hier an dem Beispiel, Kupfer von Nickel zu trennen und quantitativ zu bestimmen, gezeigt werden, daß es in der Mikroanalyse nicht nur möglich ist, die Bestandteile eines Salzgemisches nebeneinander zu charakterisieren und quantitativ zu bestimmen, sondern diese Arbeitsweise, in der Praxis angewandt, bereits Vorteile mit sich bringt.

Nachdem der eine von uns[1] für die mikrochemische Bestimmung des Kupfers die von F. Feigl[2] angegebene hochmolekulare Verbindung Benzoinoximkupfers mit großem Erfolge verwenden konnte, da die unterste Grenze der noch genau bestimmbaren Kupfermenge 0,1 mg Cu beträgt, anderseits mit Hilfe des Dimethylglyoximnickel[3] als Wägungsform noch 0,2 mg Nickel quantitativ bestimmt werden können, so war es naheliegend, für eine Trennung des Kupfers vom Nickel diese zwei hochempfindlichen Reaktionen heranzuziehen.

Im Prinzipe gründet sich die Trennung darauf, daß in der ammoniakalischen Lösung des Salzgemisches zuerst der eine und hierauf im Filtrate der andere Bestandteil gefällt und bestimmt wird

So einfach dies auf den ersten Augenblick erscheint, so stellten sich bei der Durchführung alsbald Schwierigkeiten ein. Anfangs versuchten wir zunächst das Kupfer in der ammonia-

---

[1] R. Strebinger. Diese Zeitschrift, I., 72 (1923).

[2] F. Feigl. Bericht der deutschen Chemischen Gesellschaft, 61, 2083 (1923), sowie diese Zeitschrift, II., 40 (1924).

[3] R. Strebinger. Oesterreichische Chemiker-Zeitung, 1918, Nr. 8, ferner J. Pollak, diese Zeitschrift, II., 17 (1924).

kalischen Lösung der beiden Elemente mit Bezoinoximlösung zu fällen und nachträglich im Filtrat das Nickel zu bestimmen.

Die Folge davon war, daß die Kupferwerte viel zu hoch ausfielen. Außerdem war es dann nicht möglich, im Filtrat das Nickel durch Dimethylgloxim quantitativ zur Abscheidung zu bringen.

Der Grund dafür liegt nun darin, daß das Benzoinoxim in ammoniakalischer Lösung mit Nickel in eine Verbindung von der Formel $Ni\left(\begin{matrix}C_6H_5\cdot CN\cdot C_6H_5\\ HO\ NO\end{matrix}\right)_2$ analog dem Nickeldimethylglyoxim, eingeht. In konzentrierten Nickellösungen kommt es zur Abscheidung eines fleischfarbenen Niederschlages, für welchen F. Feigl[4] die oben angeführte Konstitution ermittelte. Bei Anwesenheit von Cu kann es zu einem Mitreißen obiger Verbindung kommen, die in H_2O löslich, gegen Dimethylglyoxim maskiert ist.

Daß es in unserem Falle nicht zur Abscheidung dieses fleischfarbenen Niederschlages kam, ist dadurch zu erklären, daß wir mit sehr verdünnten Lösungen arbeiteten, außerdem aber die Farbe des letzteren durch den voluminösen grünen Benzoinoximkupfer-Niederschlag vollständig verdeckt werden mußte. Tatsache ist, daß im Filtrat das Nickel durch Dimethylglyoxim nicht gefällt werden konnte, Nickel aber dennoch vorhanden war, da nach dem Eindampfen des Filtrats zur Trockene, gelindem Glühen des Rückstandes und Auflösen desselben in Königswasser Nickel ohneweiters in ziemlichen Mengen in der üblichen Weise nachgewiesen werden konnte.

Einige andere ammoniakalische Filtrate zeigten nach Zusatz von Dimethylglyoxim erst nach langem Stehen einige rosarote Flocken von Dimethylglyoximnickel, das aber keineswegs der enthaltenen Nickelmenge entsprach.

Um nun die Bildung des Benzoinoximnickels zu verhindern, wurde in weinsaurer Lösung gearbeitet, doch auch dies bewährte sich nicht, weil das Benzoinoximkupfer sehr gallertartig zur Abscheidung kommt und beim Filtrieren die Poren der Asbestfilterschicht vollständig verstopft.

---

[4] Nach bisher noch nicht veröffentlichten, uns zur Verfügung gestellten Untersuchungen, für die wir Herrn Dr. F. Feigl an dieser Stelle danken.

Diese Versuche ließen deutlich erkennen, daß wir auf diese Weise nicht zum Ziele gelangen konnten. Es war daher naheliegend, die umgekehrte Reihenfolge der Abscheidung zu versuchen.

Schon die ersten Versuche zeigten, daß bei vorheriger Fällung des Nickels und nachheriger Bestimmung des Kupfers im Filtrat brauchbare Analysenresultate erhalten werden konnten. Zu hohe Werte, die wir anfänglich sowohl für Nickel als auch für Kupfer erhielten, waren lediglich auf unausgewaschenes Dimethylglyoxim, beziehungsweise Benzoinoxim zurückzuführen, welche Fehler sich aber durch Anwendung von sehr verdünnten Reagenslösungen und gründliches Waschen des Niederschlages mit heißem ammoniakalischem Wasser vermeiden lassen.

Die einzige Schwierigkeit bot nur das Sammeln des Filtrats vom Nickelniederschlag in einem geeigneten Gefäßchen, um darin nachträglich das Kupfer niederschlagen zu können. Nach zahlreichen Versuchen erwies sich folgende Ausführungsweise als vorzüglich verwendbar:

Die Probelösung, welche 2 bis 3 ccm Flüssigkeit nicht überschreiten soll, wird in ein vorher mit Chromschwefelsäure gut gereinigtes Fällungsgefäß abpipettiert. Nun bringt man zu dem Salzgemisch einige Tropfen verdünntes Ammoniak, bis die Flüssigkeit schwach blau erscheint; zur Fällung des Nickels setzt man einen Ueberschuß einer einprozentigen alkoholischen Dimethylglyoximlösung zu, wozu meist 4 bis 5 Tropfen genügen. Nach einigem Schwenken des Fällungsrohres, um Durchmischung zu erreichen, setzt man dasselbe in ein Wasserbad ein und erwärmt es zirka ½ Stunde auf 70 bis 80° C, bis sich der rote Niederschlag schön abgeschieden und zusammengeballt hat.

Die Filtration erfolgt nach völligem Abkühlen des Fällungsrohres in einem Pregl schen Halogen-Filterröhrchen[5] mittelst des dazugehörigen Heberrohres.

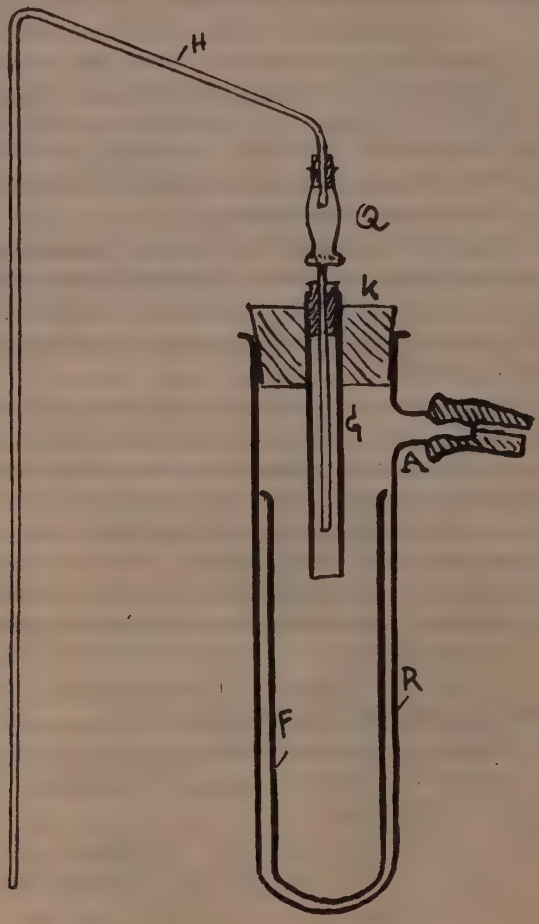
Um das Filtrat zu nachheriger Bestimmung des Kupfers sammeln zu können, verwenden wir die in nebenstehender Figur ersichtliche Anordnung.

Das etwas weite und aus starkem Glas hergestellte Probierrohr R, welches ein seitliches Ansatzrohr A trägt, dient zur Auf-

---

[5] F. Pregl. Die quantitative organische Mikroanalyse. Springer, Berlin, II. Auflage.

nahme des Proberöhrchens F, das das Filtrat aufnimmt. Der Kautschukpfropf trägt in seiner Bohrung das Glaszwischenstück G, das seinerseits zur Aufnahme des Filterröhrchens Q samt dem Heberrohr H dient.



Durch Saugen bei A kann in der üblichen Weise der Niederschlag vom Fällungsgefäß durch das Heberrohr in das Filterröhrchen überführt werden.

Zur leichten Handhabung ist die ganze Vorrichtung in ein Stativ eingespannt.

Das Röhrchen F wird natürlich vor jeder Filtration gründlich mit Chromschwefelsäure gereinigt.

Nachdem man die Flüssigkeit samt dem Niederschlag von Dimethylglyoximnickel abgesaugt hat, wäscht man 2 bis 3mal mit wenig heißem Wasser und bringt so die letzten Spuren von Kupfer ins Filtrat. Man hebt nun ganz wenig den Pfropfen mit dem Halogen-Filterröhrchen aus dem Glaszwischenstück, spült mit einer Kapillarspritzflasche das Röhrchen des Filterrohres sowie das Glaszwischenstück kurz ab und setzt den Pfropfen samt Filterröhrchen wieder ein. Nach Entfernung des Kautschukpfropfens nimmt man vorsichtig das Proberöhrchen F mit einer Pinzette aus dem Gefäß R und bewahrt es bis zur Fällung des Kupfers, bedeckt mit einem Tiegelchen, auf. Man setzt nun den Kautschukpfropf samt Filterröhrchen wieder in das Rohr R ein und wäscht abwechselnd mit heißem ammoniakalischem Wasser[6] und verdünntem Alkohol einigemal gründlich durch und kann dann nach völligem Trocknen des Niederschlages in der üblichen Weise wägen. Zwecks Bestimmung des Kupfers wird das bläulich-braungefärbte Filtrat mit 3 bis 4 Tropfen der einprozentigen alkoholischen Benzoinoximlösung versetzt und nach einigem Schwenken das Fällungsröhrchen im Wasserbad 20 bis 30 Minuten erhitzt, bis sich der schmutzig-grüngefärbte Niederschlag von Benzoinoximkupfer schön abgesetzt hat.

Man kühlt dann das Röhrchen unter dem Wasserstrahl und überführt den Niederschlag in das Preglsche Filterröhrchen mittels der automatischen Filtriervorrichtung. Das Waschen des Niederschlages wird ebenfalls mit heißem ammoniakalischem Wasser und verdünntem Alkohol 1 : 1 vorgenommen und nach völligem Trocknen derselbe zur Wägung gebracht.

Für alle Versuche verwendeten wir eine sehr verdünnte Nickelammonsulfatlösung, die im Kubikzentimeter 0,09863 mg Nickel enthielt und eine ebensolche Kupfersulfatlösung, von welcher ein Kubikzentimeter der Lösung 0,663 mg Kupfer entsprach. Bei den verschiedenen Bestimmungen nahmen wir wechselnde Mengen Kupfer und Nickel.

[6] Dieses bereitet man durch Verdünnen von 10 ccm conc. Ammoniak mit destilliertem Wasser auf 100 ccm.

Einige Analysen-Beispiele:

	Nr.	ccm Ni-Lösung	Auswage in mg	Gefunden Ni in mg		ccm Cu-Lösung	Auswage in mg	Gefunden Cu in mg	Differenz Δ Ni	Differenz Δ Cu
1 ccm Nickelammonsulfat entspricht 0,09863 mg Ni	1	5	2,440	0,4956	1 ccm Kupfersulfatlösung entspricht 0,663 mg Cu	1	2,998	0,6602	Δ+0,0025	Δ−0,0028
	2	5	2,451	0,4978		1	2,978	0,6558	Δ+0,0046	Δ−0,0072
	3	5	2,382	0,4848		1	2,989	0,6582	Δ−0,0083	Δ−0,0048
	4	3	1,496	0,3045		2	5,978	1,317	Δ+0,008	Δ−0,009
	5	3	1,501	0,3049		2	5,969	1,315	Δ+0,009	Δ−0,011

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bewegen sich die Fehler von 0,4 bis 0,8 Prozent, was innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen gelegen ist. Zieht man nun noch die Zeitdauer der Ausführung dieser Trennung des Nickels vom Kupfer in Betracht, welche bei einiger Uebung nicht über 1½ Stunden hinausgeht, so sind die Vorteile gegenüber einer makroanalytischen Trennung leicht einzusehen. Ueber eine mikrochemische Trennung des Nickels vom Zink und Mangan werden wir demnächst berichten.

Ueber mikrochemische Reaktionen des Zirkoniums und einiger verwandter Elemente.

Von Franz Steidler.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie a. d. Techn. Hochschule Graz.)

Ueber das Zirkonium ist in letzterer Zeit auf mikrochemischem Gebiete fast gar nicht gearbeitet worden. Das qualitative Verhalten dieses Elementes in seinen Verbindungen unter dem Mikroskop zu untersuchen und einige Methoden für den mikrochemischen Nachweis auszuarbeiten, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, zu welcher mir Herr Professor Emich Anregung gegeben hat.

Zu den Untersuchungen wurde meist Zirkoniumoxychlorid (von Merck) verwendet, da sich dieses wegen seiner guten Kristallisierbarkeit leicht reinigen läßt und weiters seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol für das Arbeiten von Vorteil ist. Zirkoniumnitrat und Zirkoniumsulfat mußten entweder aus dem Oxychlorid oder aus Zirkonoxyd (von Kahlbaum), hergestellt werden.

I. Ueber Reaktionen des Zirkoniums mit Pikrinsäure und anderen Nitrophenolen.

Versetzt man am Objektträger einen Tropfen einer Zirkoniumoxychloridlösung mit pulverisierter Pikrinsäure, so bildet sich um jedes Stäubchen der letzteren eine starke, wolkenartige Trübung, an deren Rändern nach kurzer Zeit stäbchenartige Kristalle erscheinen, welche eine Größe von 20 bis 30 μ erreichen. Die Art der Entstehung der Fällung und die Form der Kristalle zeigten in einer Reihe von Versuchen so große Uebereinstimmung, daß die Reaktion eine charakteristische genannt werden kann. Sie tritt nur in nicht oder schwach angesäuerten Lösungen ein. So wird die Reaktion durch $\frac{n}{10}$HCl, HNO_3, H_2SO_4 verhindert, während $\frac{n}{20}$ HCl und HNO_3 sie noch gestatten. Wenn der angesäuerte Tropfen eindunstet, kristallisiert an den Rändern desselben Pikrinsäure aus, welche aber mit den nadelartigen Kristallen, die durch das Zr hervorgerufen werden, nicht zu verwechseln ist. Nach längerem Stehen geht der kristallinische Niederschlag in einen flockigen über.

Zwecks Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze wurde eine 0,2%ige Zirkonoxychloridlösung[1] fortgesetzt verdünnt und von diesen verdünnten Lösungen immer 1 cmm für die Reaktion verwendet. Die Grenze der deutlich wahrnehmbaren Reaktion wurde bei 1 cmm einer Zirkonoxychloridlösung festgestellt, welche 0,02% Zirkon enthielt. Führen wir die von Feigl[2] aufgestellten Begriffe der „Erfassungsgrenze" und „Empfindlichkeit" ein, so erhalten wir: Erfassungsgrenze = 0,2 γ Zr; Empfindlichkeit = 1 : 5000. Bei Anwendung von 0,1 γ Zr waren die Kristalle nicht immer deutlich zu erkennen. Lösungen, welche zu konzentriert sind (zum Beispiel 3% Zr), geben zwar eine starke Fällung, aber keine gut erkennbaren Kristalle. Die günstigste Konzentration liegt bei 0,1 bis 0,2%.

Je älter die Lösung, umso seltener bilden sich die Nadeln; dafür treten kleine, kugelförmige Aggregate und stark flockige Fällungen auf. Eine Lösung von 0,2% Zr bildet nach 3 bis 4 Wochen kaum mehr Nadeln. Wird eine Oxychloridlösung gekocht, so gibt sie mit Pikrinsäure sofort eine flockige Fällung. Dies steht mit Beobachtungen von Ruer[3] in Einklang, nach welchen eine Lösung von $ZrOCl_2$ schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Hydrolyse erleidet, die mit dem Alter zunimmt und beim Kochen sofort eintritt.

Wird die Fällung auf umgekehrte Weise vorgenommen, das heißt, zu einer Pikrinsäurelösung festes $ZrOCl_2$ hinzugefügt, dann erhält man eine Fällung, bei welcher die stäbchenartigen Kristalle nicht auftreten, sondern nur kleine unregelmäßige Aggregate erscheinen. Auch dieser Niederschlag wird nach einiger Zeit flockig.

Eine der letzteren ganz ähnliche Reaktion erhält man durch Zusammenbringen der Lösungen von Pikrinsäure und Zirkonoxychlorid. Es bildet sich nur eine feine, staubförmige Fällung. Der Versuch kann zum Beispiel auch in der Capillare nach Riesenfeld[4] ausgeführt werden.

---

[1] Alle Angaben über die Konzentration von Lösungen beziehen sich auf den Gehalt an dem in Betracht kommenden Element; obige Lösung enthält zum Beispiel 0,2% Zirkon und Analoges gilt für die Lösungen von Mo, Ti usw.

[2] Feigl, Mikrochemie I (1923), Heft 1/2, S. 6.

[3] Ruer, Zeitschrift für anorg. Chemie 43 (1905), 282.

[4] Riesenfeld, anorg. chem. Praktikum, 2. Aufl., S. 175.

Zirkonnitrat, welches aus Zirkonoxychlorid hergestellt wurde, zeigt zwar eine starke Fällung, aber keine so charakteristische Reaktion wie das Zirkonoxychlorid. Das Sulfat gibt mit Pikrinsäure keine Fällung oder sonstige Reaktion. Schon Berzelius und in neuerer Zeit Ruer[5] haben darauf hingewiesen, daß sich das Zr-Sulfat gegen manche Reagentien (zum Beispiel Ammonoxalat) vollkommen anders verhält, als das Chlorid oder Nitrat. Es ist daher nicht sehr überraschend, wenn im vorliegenden Fall das Zr-Sulfat eine solche Ausnahmsstellung einnimmt. Wenn ein Sulfat eventuell auch ein Nitrat vorliegt, muß dieses in das Oxychlorid übergeführt werden. Dies geschieht am einfachsten so, daß man in einem Spitzröhrchen, oder bei sehr geringen Mengen in einer Capillare („Ausgezogenes Röhrchen") das Zr mit NH_3 als Zr-Hydroxyd ausfällt, zentrifugiert und gut bis zur Sulfatfreiheit wäscht. Das Hydroxyd wird in verdünnter HCl gelöst, ein Tropfen auf dem Objektträger eindunsten gelassen, der Rückstand in einem Tröpfchen Wasser aufgenommen und diese Lösung mit fester Pikrinsäure versetzt.

Wird statt Pikrinsäure Na-Pikrat angewandt, so verliert die Reaktion an Deutlichkeit.

Aluminiumnitrat und Eisenchlorid geben mit Pikrinsäure bekanntlich keine Fällung und verhindern durch ihre Gegenwart die Reaktion nicht.

Untersuchung der Zirkon-Pikrinsäurefällung.

Um die qualitative und quantitative Zusammensetzung des erwähnten Niederschlages festzustellen, wurden Lösungen von $ZrOCl_2$ und Pikrinsäure von bekanntem Gehalt angewandt. Hiebei ließ ich zum Beispiel zu 10 ccm der Zr-Lösung aus einer Bürette so lange Pikrinsäure zufließen, bis ein Tropfen der Zr-Lösung auf dem Objektträger mit Pikrinsäurepulver keine Fällung oder Trübung mehr gab. (Anstatt mit Pikrinsäure kann auch mit Kaliumbioxalat, welches mit Zr eine empfindliche Kristallfällung[6] gibt, geprüft werden.)

Im ersten Versuch wurden folgende Lösungen verwendet:

$ZrOCl_2$-Lösung: 100 ccm enthielten 0,249 g $ZrOCl_2 . 8H_2O$ oder 0,0078 Mol.

---

[5] Ruer, Zeitschrift für anorg. Chemie 42 (1904), 85.

[6] Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse (1915), S. 112.

Pikr.-S.-Lösung: 100 ccm enthielten 0,537 g Pikrinsäure oder 0,0234 Mol.

Hierauf wurden vier Titrationsversuche vorgenommen:

1. 10 ccm $ZrOCl_2$-Lösung brauchten 7 ccm Pikr.-S., Mol.-Verhältnis Zr : Pikrinsäure = **1 : 2.**

2. 10 ccm $ZrOCl_2$-Lösung brauchten 7,5 ccm Pikr.-S., Mol.-Verhältnis Zr : Pikrinsäure = **4 : 9.**

3. 10 ccm $ZrOCl_2$-Lösung brauchten 6,5 ccm Pikr.-S., Mol.-Verhältnis Zr : Pikrinsäure = **4 : 7.**

4. 30 ccm $ZrOCl_2$-Lösung brauchten 19 ccm Pikr.-S., Mol.-Verhältnis Zr : Pikrinsäure = **4 : 7.**

Nach diesen Zahlen reagieren zwei Moleküle Pikrinsäure mit 1 Mol. $ZrOCl_2$, das heißt, die beiden Cl-Atome des Oxychlorids scheinen durch je einen Pikrinsäurerest ersetzt zu werden. Uebrigens tritt eine dauernde Trübung erst nach Zusatz von etwa der halben, überhaupt notwendigen Pikrinsäuremenge ein. Das mikroskopische Bild dieser Niederschläge zeigte flockiges Aussehen.

Diese vier Niederschläge, welche samt ihren überstehenden gelben Lösungen auf ein Filter gebracht wurden, ergaben nach dem Filtrieren und Auswaschen bis zur Cl-Freiheit des Waschwassers einen weißen, schleimigen Niederschlag, welcher große Aehnlichkeit mit frisch gefälltem Zr-Hydroxyd aufwies. Eine qualitative Prüfung bewies die Abwesenheit von Chlor und Kohlenstoff.

Nach dem Trocknen bei 110° C ergab der Niederschlag Glühverluste von 13,58% und 13,42%.

Diese Zusammensetzung entspricht dem Hydrat $ZrO_2 . H_2O$, das einen Glühverlust von 12,8% verlangt. In den meisten Fällen sind etwas höhere Werte gefunden worden, welche zwischen 12,85% und 13,5% liegen[7]; so haben zum Beispiel Berzelius 13,49% und Ruer[8] 13,2% Wassergehalt festgestellt.

Um festzustellen, ob das Zirkonium aus seinen Lösungen durch Pikrinsäurelösung immer als Hydroxyd gefällt wird oder ob die Konzentration der Lösungen eine Rolle spielt, wurden noch mehrere Fällungen mit verschieden konzentrierten Zirkonium-

[7] Gmelin-Kraut-Friedheim, VI, S. 17.

[8] Ruer, Zeitschrift für anorg. Chemie 43 (1905), 297.

lösungen vorgenommen. Zur Fällung wurde für alle folgenden Versuche eine Lösung mit einem Gehalt von 1,15% Pikrinsäure verwendet. Die in solcher Art gewonnenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Versuch	A	B	C	D		E	F	G	H
I	0,249	0,07	1 : 2	86,42	86,58	—	—	—	—
V	0,430	0,12	—	86,1	—	—	—	—	—
IV	0,645	0,18	1 : 2	74,2	74,3	—	85,9	—	—
III	1,290	0,36	1 : 2	59,6	59,4	65,8	—	—	—
IIa	2,750	0,77	2 : 3	52,7	52,3	—	—	—	—
b	2,750	0,77	3 : 4	49,8	50,1	57,7	—	—	—
VI	6,135	1,72	4 : 5	44,8	44,6	—	56,5	74,7	83,2
VII[9]	6,135	1,72	—	42,8	—	—	—	—	—

Die Zahlen bedeuten in der Kolonne:

A Anzahl g $ZrOCl_2 . 8 H_2O$, welche in 100 ccm Lösung enthalten sind.

B Prozentgehalt (Zr) dieser Lösung.

C Das Molverhältnis Zr: Pikrinsäure, beim Titrationsversuch.

D Glührückstand in % des Niederschlages, welcher bis zur Cl-Freiheit des Waschwassers gewaschen und bei 110° getrocknet wurde.

E Glührückstand in % des Niederschlages, welcher bis zur Cl-Freiheit und dann noch mit 300 ccm Wasser gewaschen wurde.

F Glührückstand in % des Niederschlages, welcher bis zur Cl-Freiheit und noch mit 500 ccm Wasser gewaschen wurde.

G Glührückstand in % des Niederschlages, welcher bis zur Cl-Freiheit und noch mit 1500 ccm Wasser gewaschen wurde.

H Glührückstand in % des Niederschlages, welcher bis zur Cl-Freiheit und noch mit 2500 ccm Wasser gewaschen wurde.

In Zusammenfassung dieser Versuche ist zu sagen:

1. Zirkonoxychloridlösungen geben mit Pikrinsäurelösungen einen Niederschlag, welcher keine konstante Zusammensetzung hat.

[9] Zur Fällung wird bei VII die Pikrinsäure im festen Zustand verwendet.

2. Die Zusammensetzung dieses Niederschlages hängt von der Konzentration der Lösungen ab. Je konzentrierter die Lösungen, desto Zirkonium-ärmer ist das Pikrat.

3. Sowohl aus dem getrockneten als auch aus dem nicht-getrockneten Niederschlag kann durch längeres Waschen mit Wasser die Pikrinsäure entfernt werden, wodurch die Verbindung immer basischer wird, bis endlich das reine Zr-Hydroxyd zurückbleibt. Dabei geht kein Zr in Lösung. Das ursprünglich gelbe Pikrat wird bei diesem Waschprozeß immer lichter, schließlich vollkommen weiß.

4. Wird der gefällte Niederschlag nicht sofort filtriert, sondern längere Zeit in der Lösung stehen gelassen, so geht aus dem Pikrat Pikrinsäure in Lösung, der Niederschlag wird basischer.

Bisher ist in der Literatur nur eine Verbindung von Zr mit Pikrinsäure beschrieben,[10] welche in gelben Nadeln kristallisiert und die Zusammensetzung $Zr(C_6H_2O_7N_3)_4$ hat. Im vorliegenden Fall, in welchem von $ZrOCl_2$ — also einem basischen Salz — ausgegangen wird, dürfte den Kristall-Nadeln eher die Formel $ZrO(C_6H_2O_7N_3)_2$ zugrunde liegen, welcher ein Rückstand von 22% ZrO_2 entsprechen würde. Alle bisher dargestellten und analysierten Verbindungen sind als Zwischenprodukte der hydrolytischen Zersetzung aufzufassen, welche vom äußerst leicht hydrolysierbaren Zr-Pikrat bis zum reinen Zr-Hydroxyd führen kann.

Mit dem Pikrat VI (44,8% ZrO_2) wurden einige Versuche über Löslichkeitsverhältnisse gemacht. Versetzte man einige Stäubchen dieser Substanz auf einem Objektträger mit einem Tropfen Wasser und beobachtete unter dem Mikroskop, so färbte sich der Tropfen immer mehr gelb, während das eingelegte Körnchen sich nicht löste, sondern zusehends lichter wurde. Dieses Verhalten stimmte mit dem überein, das bei den Waschprozessen beobachtet wurde. Daraus kann geschlossen werden, daß die Zusammensetzung des Pikrates auch davon abhängig ist, ob man den Niederschlag sofort nach der Fällung filtriert, oder ob man ihn längere Zeit mit der Lösung, aus welcher er gefällt wurde, stehen läßt. Die Zr-Lösung, aus welcher das Zr ausgefällt worden ist, stellt dann eine sehr verdünnte Salzsäure vor, welche sich dem Zr-Pikrat gegenüber ähnlich verhält wie Wasser. Durch längere Berührung des Pikrates mit dieser verdünnten Salzsäure geht Pikrinsäure in Lösung, wodurch die Verbindung basischer wird.

Konzentriertere Salzsäure (zum Beispiel zweifach normale) löst auch die Pikrinsäure heraus, während das Zr-Hydroxyd nicht gleich in Lösung geht. Die Lösung färbt sich aber nicht gelb, sondern bleibt farblos, da

---

[10] Silberrad und Phillips, Metallsalze der Pikrinsäure, Chem. Zentralblatt (1908), I., 2033.

Pikrinsäurelösung durch HCl entfärbt wird. Verdünnt man mit Wasser, dann färbt sich die Lösung sofort gelb.

Ganz verschieden verhält sich Essigsäure (von 50%), welche das Pikrat vollständig löst, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Aus dieser Lösung konnte aber keine kristallisierte Zirkonverbindung erhalten werden. Gibt man einen Tropfen auf den Objektträger, so kristallisiert nach einiger Zeit Pikrinsäure aus.

Außer der Pikrinsäure wurden noch andere Nitrophenole auf ihr Veralten zu Zirkonlösungen untersucht. o-, m-, p-Nitrophenol geben mit Zr-Lösung keine sichtbare Reaktion. Das Na-Salz des p-Nitrophenols gibt mit Zr-Oxychlorid eine starke, gelbe, flockige Fällung, welche als mikrochemische Reaktion nicht verwertbar ist.

Versetzt man eine $ZrOCl_2$-Lösung mit einer Lösung von Dinitrokresolkalium („Viktoriagelb"), so erscheinen nach einiger Zeit gut ausgebildete Nadeln. Zr-Nitrat und Zr-Sulfat geben die gleiche Reaktion. Eine nähere Untersuchung zeigt aber, daß diese Nadeln nichts anderes sind als die freie Farbstoffsäure, welche durch die in Zr-Lösungen immer vorhandene freie Säure ausgefällt worden ist. So gibt $\frac{n}{10}$ HCl mit einer Lösung von Viktoriagelb ganz die gleiche Reaktion.

2,4-Dinitro-α-Naphthol („Martiusgelb") und **Trinitrokresol-NH_4** verhalten sich ebenso.

2,4-Dinitronaphtholsulfosaures K („Naphtholgelb S") gibt mit Zr-Lösung eine starke Fällung, ähnlich dem p-Nitrophenol-Na.

Weiters wurden einige organische Säuren und deren Alkalisalze zu den Versuchen herangezogen. Da Oxalsäure und K-Oxalat mit Zr eine empfindliche Kristallfällung geben, war es naheliegend, Verwandte der Oxalsäure zu untersuchen. Malon-, Bernstein-, Fumar-, Malein-, Wein-, Brenztrauben-, Zitronensäure geben zwar Fällungen, welche bereits näher untersucht worden[11] sind, aber für mikrochem. Methoden keine weitere Bedeutung haben. K-Bimalonat gibt mit $ZrOCl_2$ farblose Prismen, welche wegen der zu großen Löslichkeit in Wasser als Erkennungsform nicht verwertbar sind.

Pikrolonsäure gibt eine Fällung, welche keine Kristalle zeigt

II. Die Curcumareaktion des Zirkoniums und einiger verwandter Elemente.

Eine salzsaure Zirkoniumlösung färbt bekanntlich Curcumapapier orangerot; die Färbung ist besonders nach dem Eintrocknen gut zu erkennen. Diese Reaktion wurde von G. J. Brush[12] im Jahre 1854 aufgefunden, welcher Forscher auch feststellte, daß

[11] Mandl, Zeitschrift für anorg. Chemie 37 (1903), 252.
[12] G. J. Brush, J. f. prakt. Chemie 62 (1854), 7.

größere Mengen von $FeCl_3$ oder Borsäure die Reaktion stören. Ersteres gibt dem Curcuma die bräunliche Eigenfarbe, während die Borsäure bekanntlich eine besondere Färbung hervorruft, die die Zr-Färbung überdeckt.

Um diese Reaktion des Zr in das Gebiet der Mikrochemie zu übertragen, verwendete ich nach Emich[13] statt Papierstreifen Leinenfasern, die mit Curcuma gefärbt sind. Diese Faser taucht man in einen Tropfen der zu prüfenden Lösung solange ein, bis der Tropfen eingetrocknet ist. Hierauf wird die Faser unter dem Mikroskop betrachtet. Bei Gegenwart von Borsäure ist das Fadenende rotbraun bis rot gefärbt. Wird nun ein Tropfen 1%ige Sodalösung zugesetzt, so schlägt die rotbraune Farbe in ein vorübergehendes Blau um, während sich der gelbe, nicht eingetaucht gewesene Teil der Faser infolge der alkalischen Wirkung der Soda rot färbt. Ich glaube, daß diese Abänderung eine Verbesserung der Borsäurereaktion darstellt, da man mit Curcumapapier die braunrote Färbung nie so deutlich bekommt wie mit der Faser und da vor allem die blaue Farbe bei der Faser sehr schön und deutlich auftritt, während mit Curcumapapier auf Zusatz von Sodalösung oft nur ein Grünschwarz oder Braunschwarz erhalten wird.

E. M. Chamot und H. J. Cole,[14] welche sich mit dieser mikrochemischen Reaktion näher befaßt haben, verwenden statt Leinenfasern eine Kunstseide, und zwar geben sie der Viskose-Seide den Vorzug.

Nun geben bekanntlich außer Zr noch andere Metalloxyde, bezw. Säuren mit Curcumapapier eine ganz ähnliche Färbung; es sind dies die Säuren von Mo, Ti, Nb und Ta, welche Verbindungen selbstverständlich auch zu den Untersuchungen herangezogen werden mußten.

1. Zirkonium.

Ein Tropfen einer $ZrOCl_2$-Lösung gibt mit den, wie erwähnt, gefärbten Fasern eine helle, rotbraune bis orangerote Färbung, welche sich von dem gelben, nicht eingetaucht gewesenen Teil der Faser gut abhebt. Durch Zusatz von einem Tropfen Sodalösung (10%) geben sowohl der rotbraune als auch der gelbe Teil der

---

[13] Emich, Ann. d. Ch. 351 (1907), 429. Bezüglich der Ausführung der Farbenreaktionen, vergl. auch Mikrochem. Praktikum S. 81

[14] E. M. Chamot und H. J. Cole, Chem. Zentralblatt (1918), II, 308.

Faser einen roten Farbenumschlag, wie er eben durch Zusatz von Alkalien immer entsteht. Es tritt also keine blaue oder blaugraue Färbung, wie sie durch Borsäure hervorgerufen wird, ein. Dadurch unterscheidet sich das Zr von der Borsäure. Die rote Farbe, wie sie durch Zusatz von Sodalösung entsteht, hat immer einen Stich ins Violette, stärker bei Viskose-Seide, schwächer bei Leinenfaser.

Bei Zr-Lösungen, welche nicht zu verdünnt sind (mindestens 0,3% Zr), ist ein Ansäuern nicht notwendig. Es genügt die durch Hydrolyse aus dem Oxychlorid entstehende Salzsäure.

Bei verdünnteren Lösungen ist ein Ansäuern mit HCl empfehlenswert, und zwar genügt es, dem Probetropfen die halbe Menge seines Volumens an $\frac{n}{1}$ HCl zuzusetzen. Ein Ansäuern mit konz. HCl ist zu vermeiden, da durch zu starke Säuren zumal das Curcumaleinen etwas bräunlichgrau gefärbt wird; diese Färbung ist zwar bei einiger Uebung von der braunroten (durch Zr hervorgerufenen) leicht zu unterscheiden, kann aber immerhin zu Verwechslungen führen. Bei Viskose-Seide ist ein Irrtum schwerer möglich. Auf jeden Fall ist bei der Prüfung auf Zr mit der gleichen Menge der gleich konzentrierten Säure, mit der angesäuert worden war, ein Parallelversuch zu machen. Die beiden trockenen Fasern lassen dann, nebeneinander beobachtet, einen Unterschied viel leichter erkennen.

Um die Reaktion empfindlicher zu gestalten, ist es von Vorteil, einen Tropfen von zirka 0,5 cmm Größe zu nehmen, welcher auf dem Objektträger nicht auseinander fließen soll. Ist der Tropfen hoch, so läßt man ihn etwas eindunsten und taucht dann erst den Faden ein. Dadurch bleibt die Färbung auf ein kürzeres Stück der Faser beschränkt, was natürlich eine größere Empfindlichkeit der Reaktion mit sich bringt.

Bei diesen Versuchen wurde der Pleochroismus einzelner gefärbter Fasern beobachtet, über den weiter unten ausführlich berichtet wird. Vorgreifend sei hier nur erwähnt, daß zum Beispiel eine $FeCl_3$-Färbung mit der Zr-Färbung nicht verwechselt werden kann, weil jene keinen Pleochroismus zeigt, also beim Drehen des Objekttisches über dem Polarisator in allen Lagen gleich intensiv gefärbt erscheint. Geringe Zr-Mengen können zwar von größeren Mengen $FeCl_3$ überdeckt

werden, nie kann aber Zr gefunden werden, wenn nur $FeCl_3$ vorhanden ist. Die positiv auftretende Reaktion (braune Färbung, welche Pleochroismus zeigt) wird dadurch einwandfreier.

Zr-Sulfat und Zr-Nitrat, mit $\left(\frac{n}{1}\right)$ HCl angesäuert, gaben die gleiche rotbraune Färbung, wie das Oxychlorid. Curcumapapier gibt mit Zr-Lösungen eine braune bis braunrote Färbung, welche durch 10%ige Sodalösung in rot übergeht.

Die Grenze der Nachweisbarkeit wurde gefunden, wenn 0,5 cmm einer 0,1%igen $ZrOCl_2$-Lösung genommen wurden. Dies entspricht einer Erfassungsgrenze von 0,5 γ; Empfindlichkeit = 1 : 1000.

2. Molybdän.

Zur Untersuchung des Verhaltens des Mo verwendete ich eine Ammonmolybdatlösung, welche mit HCl versetzt wurde, bis sich die ausgefallene Molybdänsäure wieder gelöst hatte. Diese Lösung erteilt der Curcumafaser eine gelbbraune Farbe, welcher zwar der Stich in das leuchtende Orange der Zr-Färbung fehlt, die aber doch, besonders wenn geringere Mengen vorhanden sind, von der Zr-Reaktion schwer zu unterscheiden ist. Diese gelbbraune Farbe schlägt durch Zusatz von 10%iger Sodalösung sofort in rot um.

Wie beim Zr wurden auch hier Vergleichsversuche mit Curcumapapier gemacht. Mo färbt das Curcumapapier gelbbraun, aber schwächer als Zr. Läßt man vollkommen eintrocknen und gibt dann auf das Papier einen Tropfen 10%ige Sodalösung, so bildet sich — wie beim Zr — ein roter bis dunkelrotbrauner Fleck, an dessen Rändern nach längerem Liegen eine schmutziggrüne Färbung auftritt. Diese Färbung kann aber nicht Anlaß zu Verwechslungen mit Borsäure geben, da nach einiger Zeit der ganze, in die Molybdänlösung eingetauchte, aber nicht mit Sodalösung versetzte Streifen schmutziggrün gefärbt wird. Diese schmutziggrüne Färbung ist auf eine Reduktion der Mo-Lösung zurückzuführen. Taucht man nämlich einen Streifen weißen Filterpapiers in die Mo-Lösung und läßt ihn 2 bis 4 Stunden an der Luft hängen, dann färbt er sich vollkommen blau. Das auftretende Schmutziggrün ist die Mischfarbe von Blau und Gelbbraun.

Während aber die (übrigens viel dunklere) grünschwarze bis violettschwarze Borsäurefärbung bald in Rotbraun übergeht, nimmt die schmutziggrüne, durch Mo entstehende, eine Zeitlang an Stärke zu, um schließlich dauernd bestehen zu bleiben.

Grenze der Reaktion bei 1 cmm einer 0,1%igen Molybdänlösung; daher: Erfassungsgrenze: 1 γ; Empfindlichkeit: 1 : 1000.

3. Titan.

Kalt gefällte Titansäure, in verdünnter HCl gelöst und mit Wasser stark verdünnt, gibt mit Curcuma-Viskose-Seide eine rotviolettbraune Färbung, welche sich durch Intensität und Farbton von der durch Zr und Mo erhaltenen ziemlich stark unterscheidet. Durch Zusatz von Sodalösung (10%) geht die Färbung sofort, ohne vorübergehend blau oder violett zu werden, in rot über.

Mit Curcumapapier erhält man eine sehr intensive, kaffee- bis schokoladebraune Färbung.

Nur das vierwertige Titan gibt die Curcumareaktion.

Grenze der Reaktion mit der Curcumafaser: 1 cmm einer 0,02%igen Lösung. Erfassungsgrenze: 0,2 γ; Empfindlichkeit: 1 : 5000.

4. Niob.

Das leicht lösliche Kaliumfluoroniobat gibt mit Salzsäure auch in konzentrierteren Lösungen eine kaum wahrnehmbare Reaktion, sowohl mit Curcumaleinen als auch mit Curcuma-Viskose-Seide. Eine salzsaure Lösung, welche Niobsäure enthält, gibt eine schwache gelbbraune Färbung. Mit Sodalösung (10%) geht diese Färbung sofort in rot über.

Mit Curcumapapier erhält man nur schwache Färbungen. Erfassungsgrenze: 10 γ; Empfindlichkeit: 1 : 200.

5. Tantal.

Tantalsäure wurde im Silbertiegel mit Aetzkali geschmolzen und mit Salzsäure neutralisiert. Diese Lösung gibt mit der gefärbten Faser eine gelbbraune Färbung, ähnlich dem Niob. Mit Sodalösung (10%) schlägt sie in rot um, salzsaure Lösungen geben nur schwache oder gar keine Färbungen.

Mit Curcumapapier erhielt ich nur schwache Färbungen. Erfassungsgrenze: 10 γ; Empfindlichkeit: 1 : 200.

Um die Intensität dieser verschiedenen Farbenreaktionen zu untersuchen, wurden von den verschiedenen Metallen Lösungen gleicher Acidität hergestellt und mit diesen Lösungen Reaktionen vorgenommen, welche dann verglichen wurden. Die stärkste Färbung

erteilt das Ti, dann folgen nach einem gewissen Abstand Zr, Mo und dann wieder nach einem größeren Intervall Nb und Ta.

Die vorstehenden Untersuchungen bestätigen die Erfahrungen von Emich und Chamot, daß die braunen Färbungen, welche mit Zr, Mo, Ti, Nb und Ta auf Curcumafasern hervorgerufen werden, durch Zusatz von Sodalösung oder sonstigen Alkalien direkt in rot übergehen, ohne (im Gegensatz zur Borsäure), eine vorübergehende Blaufärbung zu zeigen. Dadurch ist eine einfache, aber sichere Unterscheidungsreaktion zwischen Borsäure und den Metallsäuren gegeben.

Nach dem Gesagten schien es von Wichtigkeit, für Zr, Mo und Ti weitere Reaktionen ausfindig zu machen, welche eine Verwechslung mit Nb und Ta verhindern und weiters auch eine möglichst weitgehende Unterscheidung der drei Elemente untereinander gestatten würden. Denn, obzwar die Braunfärbungen jener drei Elemente mit Curcumafaser im Farbton (besonders ist er bei Ti ein anderer) voneinander abweichen, ist ein exakter Nachweis des einzelnen Elementes auf Grund der Braunfärbung allein nicht möglich. Es war naheliegend, bei diesen speziellen Reaktionen das gleiche Prinzip zu verfolgen wie bei der Borsäurereaktion, nämlich der braungefärbten Faser eine Lösung zuzusetzen, welche eine für das betreffende Element charakterisierende Farbenänderung hervorruft.

1. Reaktion des Zirkoniums mit α-Nitroso-β-Naphthol.

Zu dem gedachten Zwecke schien vor allem das kürzlich von Bellucci und Savoia[13] empfohlene α-Nitroso-β-Naphthol geeignet.

Für den vorliegenden Fall wurde eine Sodalösung, in welcher Nitroso-Naphthol aufgelöst worden war, als Reagens verwendet. Viskose- oder Cuproxam-Seide, welche durch Zr braun gefärbt ist, wird unter einem Deckgläschen mit dem Reagens versetzt. Der gelbe Teil der Faser färbt sich rosarot, während der Teil, welcher ursprünglich (durch das Zr) braun gefärbt war, nun gelbgrün bis grün gefärbt wird. Diese gelbgrüne Farbe geht nach einiger Zeit in rot über oder bleibt auch bestehen, besonders dann, wenn das

[13] Bellucci und Savoia, Chem. Zentralblatt (1924), I, 2531.

Ende schön grün gefärbt war. Ist viel Zr vorhanden, so sieht man um das gefärbte Ende grünlichgelbe Flocken, welche durch Fällung von Zr mit dem Reagens entstanden sind.

Diese grüne oder gelbgrüne Farbe zeigt keinen merkbaren Pleochroismus. Stellt man daher das Objekt so ein, daß die rosarote Curcumafärbung, welche ja guten Pleochroismus zeigt, verschwindet, so tritt die grüne oder gelbgrüne Farbe um so stärker hervor.

Von Bedeutung ist die Konzentration des angewandten Reagenses. Ist es zu stark alkalisch, so geht die braune Färbung so rasch in die rote über, daß die gelbgrüne nicht besonders zur Geltung kommt. Ist es zu schwach alkalisch, dann bleibt die Faser gelb, wodurch kein scharfer Kontrast der Färbungen auftritt. Auch die Menge des gelösten α-Nitroso-β-Naphthols spielt eine Rolle. Enthält die Lösung zuviel vom Naphthol, so ist sie so stark gelbgrün gefärbt, daß die Beobachtung der Farben sehr leidet. Von Vorteil hat sich eine Lösung erwiesen, hergestellt aus 5%iger Sodalösung, die mit α-Nitroso-β-Naphthol gesättigt und hernach mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt wurde.

Die Intensität der Färbung und ihre Dauer hängen von mehreren Umständen ab, und zwar: 1. von der Menge des vorhandenen Zirkoniums, 2. von der Konzentration und Alkalinität des Reagenses und 3. von der Intensität der gelben Farbe der mit Curcuma gefärbten Faser. Ist die Faser sehr stark mit Curcuma gefärbt, dann ist ein schwach alkalisches Reagens vorzuziehen.

Ti und Mo geben mit dem Reagens auch eine gelbgrüne Färbung, welche zwar nie so schön grün wird und nicht lange anhält, aber doch zu Verwechslungen führen könnte. Zur exakten Unterscheidung dieser zwei Elemente dienen die weiter unten angegebenen Reaktionen.

Ein ideales Reagens wäre das von I. Bellucci und G. Savoia[16] angewandte β-Nitroso-α-Naphthol, welches mit Zr eine rote Komplexverbindung gibt. Dieses Reagens in alkoholischer HCl gelöst, würde voraussichtlich das braune Ende intensiv rot färben, während der gelbe Teil seine Farbe nicht änderte. Ti gibt diese Reaktion nicht. Das Verhalten gegenüber Mo ist nicht erwähnt. Leider konnte ich diese selten gebrauchte Verbindung im Handel nicht bekommen.

---

[16] Chem. Zentralblatt (1924), I, 2531.

2. Reaktion des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff.

Von den fünf genannten Elementen gehört nur das Mo der H_2S-Gruppe an. Es war daher naheliegend, die Reaktion mit Schwefelwasserstoff zur Unterscheidung von den vier anderen Elementen zu verwenden.

Versetzt man eine durch Mo braungefärbte Curcuma-Kunstseide (Viskose- oder Cuproxam-Seide) unter dem Mikroskop mit einem Tropfen frisch bereiteten H_2S-Wassers, das mit Salzsäure angesäuert wurde, so färbt sich die hellgelbbraune Spitze der Faser momentan dunkelbraun oder schwarzblau bis schwarzgrün, je nach dem Verhältnis von H_2S zu Molybdän. Diese Sulfidfärbung zeigt keinen Pleochroismus. Sie tritt daher hervor, wenn die anderen Färbungen (gelb durch Curcuma) durch Drehung über dem Nicol zum Verschwinden gebracht werden. In dieser Stellung erscheint ein eventuell vorhandenes Blau auch am reinsten, während in der anderen Stellung (in welcher die gelbe Curcumafärbung wieder auftritt) das Blau mehr in ein Grünblau übergeht, was auf eine Mischung beider Farben zurückzuführen ist. Für diese Reaktion eignet sich Cuproxam-Seide besser als Viskose-Seide. Zr und Ti geben mit H_2S-Wasser unter den gleichen Bedingungen selbstverständlich keine Reaktion.

3. Reaktion des Ti mit dem Na-Salz der Chromotropsäure.

Eine Ti-Lösung gibt mit dem Na-Salz der Chromotropsäure (Dioxynaphthalindisulfosäure 1,8 — 3,6) in zum Beispiel salzsaurer Lösung eine intensiv blutrote Färbung, welche für das Ti charakteristisch ist[17].

Bringt man daher eine durch Ti violettgefärbte Curcuma-Viskose-Seide mit einer salzsauren Lösung des erwähnten Reagenses zusammen, so färbt sich das Ende, welches in die Ti-Lösung eingetaucht worden war, intensiv ziegel- bis orangerot. Sofort nach Zusatz vom Reagens bildet sich um das gefärbte Ende eine rote Wolke, während der violettbraune Teil der Faser mehr rotbraun wird, aber die Färbung noch nicht stark

---

[17] Fresenius, Qualit. chem. Analyse (1919), S. 186.

genug auftritt. Nach und nach färbt sich das Ende der Faser immer stärker, bis endlich nach 15 bis 20 Minuten der Teil, welcher in die Ti-Lösung eingetaucht worden war, intensiv ziegel- bis blutrot gefärbt ist. Bei geringeren Ti-Mengen bekommt man nur ein kräftiges Dunkelorange. Ist viel Ti zugegen, dann färbt sich die Faser rascher dunkelrot. Diese Färbungen verändern sich nicht.

Versetzt man die intensiv gefärbte Faser mit Sodalösung (10%), dann schlägt die ziegelrote Farbe sofort in hellgelb um, während der gelbe Teil der Faser die gewöhnliche rosarote Alkalifärbung annimmt. Jene hellgelbe Farbe geht nach einiger Zeit auch in rosarot über.

Sowohl die dunkle orange- bis ziegelrote Farbe als auch die hellgelbe, wie sie nach dem Zusatz von Soda entsteht, zeigen nur sehr schwachen Pleochroismus. Der Unterschied in der Färbung, bei verschiedener Stellung der Faser gegenüber dem Nicol macht sich gegenüber dem Farbenunterschied, welchen der übrige, unveränderte Teil der Faser zeigt, kaum bemerkbar. So zum Beispiel tritt bei der hellgelben Farbe, welche ja langsam in rot übergeht eine schmutziggelbe Mischfarbe auf. Läßt man die rote Farbe verschwinden, indem man die Faser parallel zur Polarisationsebene des Nicols stellt, so bleibt ein reines Gelb zurück; dreht man im polarisierten Licht um 90°, dann erhält man wieder die schmutziggelbe Farbe mit einem Stich ins Orange.

Für die Reaktion eignet sich die Viskose-Seide hervorragend. Als Reagens verwendet man eine $\left(\frac{n}{1}\right)$ H Cl, welche mit Chromotropsäure gesättigt ist. Zr, Mo, Nb, Ta und Borsäure geben mit dem Reagens nicht die geringste Verfärbung und stören durch ihre Gegenwart die Reaktion nicht.

Zusammenfassung.

1. Ti, Zr, Mo, Nb und Ta geben mit Leinenfaser, Viskose-Seide und Cuproxam-Seide, die mit Curcuma gefärbt sind, braune Färbungen verschiedener Nuancen, welche Färbungen einen Pleochroismus von braun nach farblos (oder fast farblos) zeigen.

2. Diese Braunfärbung der Curcumafaser eignet sich nur bei Zr, Mo und Ti zum mikrochemischen Nachweis. Die Färbungen, welche durch Nb und Ta hervorgerufen werden, sind zu unverläßlich und auch zu wenig deutlich.

3. Zum exakten Nachweis von Zr, Mo und Ti sind folgende Reaktionen ausgearbeitet worden, welche mit der Curcumareaktion kombiniert werden können. Eine Curcuma-Viskose-Seide oder Curcuma-Cuproxam-Seide, welche braun gefärbt ist, durch:

a) Zr gibt mit α-Nitroso-β-Naphthol in alkalischer Lösung eine gelbgrüne Färbung, welche lange andauert;

b) Mo gibt mit H_2S-Wasser eine dunkelbraune bis grüngraue, beständige Färbung. Zr und Ti geben diese Reaktion nicht;

c) Ti gibt mit dem Na-Salz der Chromotropsäure eine bleibende, intensiv orange- bis ziegelrote Färbung, welche durch Zusatz von Soda (10%) in ein vorübergehendes Hellgelb übergeht. Zr und Mo geben diese Reaktionen nicht.

Die kleinsten Mengen, welche sich durch diese Reaktionen nachweisen lassen, sind: 1 γ Mo; 0,5 γ Zr; 0,1 γ Ti.

Die bei diesen Spezialreaktionen auftretenden Färbungen zeigen keinen oder fast keinen Pleochroismus.

III. Ueber den Pleochroismus natürlicher und künstlicher Fasern, welche mit Curcuma gefärbt sind.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, wurde bei der Ausarbeitung des mikrochemischen Nachweises des Zr mittelst Curcumaleinen die Beobachtung gemacht, daß die dabei auftretende rotbraune Färbung je nach der Lage zum Nicol verschiedene Intensität zeigt. Dasselbe Verhalten konnte bei den Färbungen von Ti, Mo, Nb und Ta festgestellt werden. Doch auch die rote und die blaue Farbe, welche bei der Borsäurereaktion auftreten, zeigen diese Eigenschaft. Genau so wie die rosarote Farbe, welche durch Zusatz von Alkalien allein entsteht; ja auch die ursprüngliche gelbe Faser, hat in den verschiedenen Lagen verschieden starke Färbungen. Alle diese Färbungen sind dann am intensivsten, wenn die Längsrichtung der Faser normal zur Polarisationsebene liegt, und sie verblassen, wenn die Faser um 90° gedreht wird.

Bei den Untersuchungen mit den Metallsäuren ist auch mit Viskose-Seide gearbeitet worden, wobei sich herausstellte, daß bei ihr die braune Färbung nie ganz zum Verschwinden gebracht werden konnte, während dies zum Beispiel bei der Leinenfaser der Fall

war. Um daher den Einfluß der Faserart auf die Stärke des Pleochroismus feststellen zu können, war es notwendig, die wichtigsten Pflanzen- und Tierfasern und auch die verschiedenen Kunstseiden in dieser Richtung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die verschiedenen Fasern mit Curcumin gefärbt. Eine alkoholische Lösung von Curcumin wurde mit Na O H- oder Na_2CO_3-Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, am Wasserbade erhitzt und die Faser eingelegt. Nach einer halben Stunde wurde die Faser rasch in 90%igen Alkohol getaucht, dann zwischen Filterpapier ausgepreßt, in sehr verdünnte H_2SO_4 eingelegt und hierauf gut mit Wasser gewaschen. Bei einigen Fasern ist ein Kochen zu vermeiden, da sie zu stark angegriffen werden. (Zum Beispiel Acetat-Seide, Chardonnet-Seide.)

Die Untersuchung erstreckte sich darnach auf folgende Objekte: 1. Die durch Curcuma gelbgefärbte Faser; 2. die rosarote bis violette Färbung, wie sie daraus durch Zusatz von Alkalien entsteht; 3. die rotbraune bis rote Färbung, welche durch Borsäure hervorgerufen wird; 4. die blaue (oder grüne) Färbung, wie sie durch Borsäure und darauffolgenden Zusatz von Alkali entsteht; 5. die braunen Färbungen, wie sie durch Metallsäuren erzeugt werden.

An Fasern wurden angewandt: Baumwolle, Flachs, Hanf, Ramie, Schießwolle, Schafwolle, echte Seide, Chardonnet-, Lehner-[18], Kupferoxydammoniak-, Acetat- und Viskose-Seide. Da mehrere Fasern in ihrem Verhalten große Aehnlichkeit zeigen, empfiehlt es sich, Gruppen zusammenzufassen, und zwar:

1. Flachs, gebleichter Hanf und Ramie. Diese Gruppe zeigt den stärksten Pleochroismus, welcher von der intensivsten Färbung bis farblos reicht. Sowohl die gelbe Curcumafaser als auch die durch 10%ige Sodalösung rosarot gefärbte Faser weisen diesen ausgesprochenen Farbenunterschied auf. Ebenso die rotbraune und blaue Färbung der Borsäurereaktion, wie auch die verschiedenen Färbungen mit den Metallsäuren. Bei dieser Gruppe bekommt man durch Zusatz von 10%iger Sodalösung momentane Farbenumschläge. Die bei den verschiedenen Reaktionen auftretenden Färbungen sind rein und lebhaft.

[18] Eine Nitrozelluloseseide.

2. Baumwolle verhält sich der vorhergehenden Gruppe sehr ähnlich. Der Pleochroismus geht aber nicht bis farblos, sondern nur bis fast farblos. Die rosarote Färbung durch Alkalien zeigt einen Stich ins Violette.

3. Viskose-, Kupferoxydammoniak-, Chardonnet- und Lehner-Seide. Die Kunstseiden zeichnen sich durch lebhafte Färbungen aus. So erhält man mit Borsäure ein ausgesprochenes Karminrot und durch Zusatz von 10%iger Sodalösung ein reines Berlinerblau. Durch Sodalösung allein wird die Faser rosaviolett bis rot. Die Färbungen mit Zr, Mo und Ti sind sehr ausgeprägt. Alle Färbungen zeigen einen guten Pleochroismus, welcher aber schwächer als jener der Baumwolle ist.

4. Echte Seide zeigt mittelstarken Pleochroismus dunkelhell. Die Färbungen sind nicht so lebhaft wie bei den vorhergehenden Gruppen. Durch 10%ige Sodalösung färbt sich die Faser nicht sofort rot, sondern erst nach zirka 1 Minute erscheint die Faser rot mit bräunlichem Stich. Durch Borsäure tritt eine rotbraune Färbung auf, welche durch Zusatz von 10%iger Sodalösung in ein mattes Blau, bei geringeren Mengen von Borsäure auch nur in Blaugrau umschlägt. Diese blaue Färbung geht ziemlich bald über Grau in Bräunlichrot über. Zr, Mo und Ti rufen auf Curcuma-Seide nur schwache Färbungen hervor.

5. Acetat-Seide, mit Curcumin gefärbt, weicht in ihrem Verhalten sehr stark von den anderen Kunstseiden ab. 10%ige Sodalösung wirkt kaum auf die gelbe Faser ein. Erst nach 10 bis 15 Minuten färbt sie sich bräunlichrot. Bei starken Alkalien genügen 2 bis 3 Minuten. Durch Borsäure entsteht eine braune bis rotbraune Färbung, welche durch Zusatz von 10%iger Sodalösung in Olivgrün, bei geringeren Borsäuremengen in Schwarzgrün bis Dunkelviolett übergeht. Diese Färbung ist nur vorübergehend und macht dann der bräunlichroten Platz. Mit konzentrierten Lösungen von Zr, Mo und Ti konnten keine oder nur ganz schwache Färbungen erhalten werden. Alle genannten Färbungen zeigen einen erkennbaren, aber nicht auffallenden Pleochroismus, welcher etwas schwächer als jener der echten Seide ist, aber bedeutend schwächer als der der anderen Kunstseiden.

Der Curcumafarbstoff erscheint in der Acetat-Seide viel weniger reaktionsfähig als in den bisher angeführten Fasern; während die 10%ige Sodalösung auf die anderen Fasern (Gruppe

1 bis 3) momentan einwirkt und schöne Farbenumschläge herbeiführt, reagiert sie mit der Curcuma- Acetat-Seide nur sehr langsam. Offenbar dringt die Soda nur langsam in die Faser ein.

6. Schießwolle, mit Curcumin gefärbt, zeigt in ihren verschiedenen Färbungen nur schwachen Pleochroismus. 10%ige Sodalösung wirkt kaum auf sie ein. Durch starke Alkalien tritt eine bräunlichrote Farbe auf. Mit größeren Mengen Borsäure erhält man die braunrote Farbe, welche durch starke Alkalien in ein vorübergehendes Grünschwarz bis Dunkelbraun umschlägt. Mit Zr, Mo und Ti bekommt man keine Reaktion.

7. Schafwolle zeigt keinen Pleochroismus. Sonst ist ihr Verhalten ähnlich dem der Schießwolle und der Acetat-Seide. So in ihrem Verhalten gegen 10%ige Sodalösung. Durch Borsäure entsteht eine braunrote Färbung, welche mit starken Alkalien vorübergehend eine schwarzgrüne bis schwarzbraune Reaktion gibt. Mit 10%iger Sodalösung tritt meist keine Borsäurereaktion auf, dies läßt sich dadurch erklären, daß die 10%ige Sodalösung, welche auf die gelbe Curcumaschafwolle nur sehr langsam einwirkt, ebenso auch auf das durch Borsäure gefärbte Ende langsam reagiert. Dadurch kann die Borsäurereaktion übersehen werden. Verwendet man konzentrierte Sodalösung, Natronlauge oder Ammoniak, dann erhält man sofort die grünschwarze Färbung.[19]

Aus den vorstehenden Untersuchungen ist zu ersehen, daß bei den durch Curcuma gefärbten Fasern verschiedene Grade von Pleochroismus auftreten, die sich zwischen den beiden Extremen, welche einerseits durch die Ramiefaser (dunkel - farblos) und andererseits durch die Schafwolle (dunkel - dunkel) charakterisiert sind, einordnen lassen.

Weitere Unterschiede ergeben sich gegenüber 10%iger Sodalösung. Endlich geben nicht alle Fasern bei der Borsäurereaktion die typische blaue Färbung und ebenso zeigen sich im Verhalten zu Zr, Mo und Ti große Differenzen. Das Bedeutsame dabei ist, daß eine starke Aenderung der einen Eigenschaft auch eine solche der anderen nach sich zieht. So zum Beispiel hat Acetat-Seide einen bedeutend schwächeren Pleochroismus als die anderen Kunstseiden oder Leinen. Acetat-Seide zeigt aber auch gegen

[19] Damit erklärt sich die Verschiedenheit der Beobachtungen von L. Clarke und C. L. Jackson (Chem. Zentralblatt, 1908, II, 511) einerseits und Emich (A. 351, 429) andererseits.

10% Sodalösung eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit (10 bis 15 Minuten), während Leinen oder Viskose-Seide mit diesem Reagens augenblickliche Farbenumschläge zeigen. Acetat-Seide gibt nur eine grünschwarze Borsäurereaktion, hingegen liefern die Kunstseiden eine schöne blaue Färbung. Darnach können zusammenfassend folgende Gruppen unterschieden werden.

Gruppe I: Ramie, Hanf, Flachs, Baumwolle, Viskose-, Cuproxam-, Lehner-, Chardonet-Seide: Starker Pleochroismus; mit 10%iger Sodalösung sofortiger Farbenumschlag; mit Zr, Mo und Ti schöne Reaktionen; bei der Borsäurereaktion ergibt 10%ige Soda kräftiges Berlinerblau.

Gruppe II: Acetat-Seide, Schießbaumwolle und Schafwolle: Schwacher oder gar kein Pleochroismus; mit 10%iger Sodalösung keine Reaktion oder Reaktion nach längerer Zeit; mit Zr, Mo und Ti keine oder nur sehr schwache Reaktion; bei der Borsäurereaktion keine blaue Farbe, sondern nur eine grün bis braunschwarze und diese oft nur durch Zusatz von konz. Alkalien.

Die echte Seide bildet einen Uebergang zwischen den beiden Gruppen.

Diese zwei Gruppen sind so scharf voneinander getrennt, daß das Verhalten der Curcuma-Acetat-Seide gegen 10% Sodalösung und die Art der Borsäurereaktion dazu verwendet werden können, um Acetat-Seide von anderen Kunstseiden einwandfrei zu unterscheiden.[19a]

Das Auftreten von künstlichem Pleochroismus bei gefärbten Fasern ist nicht selten. So zum Beispiel beschreibt Behrens[20] dichroitische Färbungen mit Safranin, Benzazurin, Bismarckbraun und anderen Farbstoffen. Weitere bekannte Färbungen sind jene mit Kongorot (rot-farblos oder blau-farblos), Methylenblau und Indigo. Zellulosemembranen färben sich, mit Chlorzinkjodlösung behandelt, dunkelviolett und zeigen auch Pleochroismus nach farblos. Alle

---

[19a] Die Versuche des Herrn F. Steidler sind mit einem einzigen Acetat-Seidenmuster unbekannter Herkunft ausgeführt worden. Wollte man die Resultate verallgemeinern, so müßten wohl auch andere Muster geprüft werden. — An dieser Stelle sei noch besonders auf „A. Herzog, Die mikroskop. Untersuchung der Seide usw.", Berlin 1924, verwiesen, welches Buch erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschienen ist. F. E.

[20] H. Behrens, Mikrochem. Analyse org. Verbindungen (1908), Heft II, S. 35.

genannten Färbungen sind am dunkelsten, wenn die Faserrichtung mit der Polarisationsebene gekreuzt ist, am hellsten aber nach einer Drehung um 90°, verhalten sich also genau so wie die Curcuminfärbungen.

Schöner Pleochroismus tritt auch auf, wenn natürliche und künstliche Fasern durch Einwirkung von Gold- und Silbersalzen[21] gefärbt werden. H. Ambronn ist es zuerst gelungen, solche stark pleochroitische Fasern herzustellen. Die mittelst Goldchlorid gefärbte Faser erscheint bei Parallelstellung von Faserachse und Polarisationsebene intensiv weinrot und bei Kreuzung tief blaugrün, bei mit Silbernitrat gefärbten Fasern sind die entsprechenden Farben schwefelgelb und indigoblau. Auch durch Färben von Gelatine, welche durch Dehnung doppelbrechend gemacht worden ist, mit Gold- und Silbersalzen erhält man schönen Pleochroismus.[22]

Weiters ist noch jene Art von Pleochroismus bemerkenswert, welche man nach H. Ambronn[23] durch Anwendung der Sulfidfadenreaktion[24] erhält. Bei dieser wird eine mit Zn S imprägnierte Faser zum Nachweis von Schwermetallen verwendet, wobei am Ende des Fadens das entsprechende Metallsulfid gebildet wird und das Fadenende färbt. H. Ambronn, welcher die Reaktionen mit Nesselfasern durchgeführt hat, konnte bei den Sulfiden von Au, Pt, Ag, Cu und anderen Metallen Pleochroismus beobachten. Bei Schwefelgold läßt sich dann durch Erwärmung leicht eine reine Goldfärbung mit dem Pleochroismus rotblaugrün erzielen, ähnlich auch bei Platin.

Ambronn führt den künstlichen Pleochroismus, welcher bei natürlichen und künstlichen Fasern auftritt, auf eine Eigenschaft des färbenden Körpers selbst zurück, welche Eigenschaft d a n n zur Geltung kommt, wenn alle Teilchen durch einen bestimmten Einfluß gleichsinnig gerichtet werden.

Es ist also notwendig, daß der färbende Körper anisotrop kristallisiert und in seinen Kristallen Pleochroismus zeigt. Diese Bedingung trifft beim Curcumin zu, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man zum Beispiel am Objektträger einen Tropfen Wasser mit alkoholischer Curcuminlösung versetzt und die Curcuminkristalle im polarisierten Lichte prüft.

Ambronn sieht im Auftreten des künstlichen Pleochroismus eine Bestätigung der Nägelischen „Micellarhypothese", da man jenen Einfluß, welcher den Teilchen des färbenden Körpers eine gleichsinnige Einlagerung vorschreibt, auf die Kristallnatur, der die „organischen" Substanzen aufbauenden Micelle zurückführen kann. Aehnlich wie auf

---

[21] H. Ambronn, B. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. 48, 613 (1896).

[22] H. Ambronn und R. Zsigmondy, B. d. Kgl. Sächs. Ges. d Wiss., math.-phys. Kl. 31, VII, 1899.

[23] H. Ambronn, Wiesner, Festschrift, 193, 1909.

[24] Emich, Ann. d. Ch. 351, S. 432 (1907).

frisch gespaltenen Kristallflächen andere Körper orientiert kristallisieren, so werden auch die von den Micellen ausgehenden, richtenden Einflüsse die orientierte Einlagerung der ebenfalls kristallinischen Teilchen herbeiführen.

Diese einmal bestehende Anordnung wird durch chemische Umwandlungen der eingelagerten Teilchen nicht gestört, solange keine Reagentien zur Anwendung kommen, welche den Aufbau der Faser zerstören. So zum Beispiel kann rote Kongorotfärbung durch Säure in die blaue übergeführt werden, ohne daß die Faser etwas von ihren Pleochroismus einbüßt. Oder noch mannigfaltiger bei den Curcumafasern, bei welchen der Pleochroismus bei ein und derselben Faser in den verschiedenen Färbungen anscheinend gleich stark auftritt. So zeigen die Borsäurefärbungen (rot, blau, grün, violett) denselben Pleochroismus wie das rosarot durch Alkalien oder das Braun durch Mo, Zr und Ti.

Eine Ausnahme scheint im Falle der Färbungen mit Chromotropsäure, Schwefelwasserstoffwasser und Nitrosonaphthol zu bestehen, welche Färbungen keinen oder nur schwachen Pleochroismus zeigen, obwohl die angewandten Reagenzien den Aufbau der Faser nicht zerstören können. Dieses Ausbleiben des Pleochroismus scheint um so auffälliger, als bei der auf ähnliche Art zustandekommenden Borsäurereaktion, die auftretende blaue Färbung ausgezeichneten Pleochroismus erkennen läßt. Nun ist dabei zu bedenken, daß zwischen der Borsäurereaktion und den Reaktionen auf die Metalle ein grundlegender Unterschied besteht.

Das gelbe Curcumin erleidet durch freie Borsäure eine Umlagerung, indem es in das rote Resozyan[25] übergeht, welches kein Bor enthält und ein Isomeres des Curcumins darstellt. Die Borsäure spielt also hier die Rolle eines Katalysators. Das Resozyan bildet mit Alkali blaue, das Curcumin rote Salze. Beim Stehen mit wässerigen Alkalien wird das Resozyan wieder in das Curcumin übergeführt. (Die blaue Farbe geht in die rote über). Diese blaue Färbung ist also eine Reaktion des Resozyans, das selbst wieder aus dem Curcumin gebildet wurde, also aus jenen Teilchen, welche ursprünglich eingelagert worden waren. Daher zeigen alle Färbungen den Pleochroismus deshalb, weil eben die farbengebende Verbindung ein direktes Reaktionsprodukt des Curcumins ist.

---

[25] L. Clarke und C. L. Jackson, Chem. Zentralblatt (1908), II, 511.

Bei den Reaktionen mit Zr, Mo und Ti entsteht kein Resozyan (daher mit Alkalien keine Blaufärbung), sondern eine Verbindung der entsprechenden Metallsäure mit Curcumin. Diese Verbindung ist braun gefärbt, daher tritt, da sie noch ein Reaktionsprodukt des Curcumins vorstellt, der Pleochroismus in der gleichen Stärke auf wie bei der Borsäurereaktion. Setzt man Wasser zu, so verschwindet bald die braune Färbung, was darauf hindeutet, daß die braunen Metallverbindungen durch Wasser gelöst werden. Irgend ein wässeriges Reagens wird entweder mit dem Curcumin oder mit der Metallsäure reagieren und so bekommt man mit Sodalösung die rote Färbung (Bildung des Na-Salzes von Curcumin) oder mit H_2S die schwarzbraune Färbung von Mo-Sulfid. Die Färbungen, welche mit den Spezialreagenzien auftreten, sind also nur Reaktionen auf das betreffende Metall und daher vom Curcumin unabhängig. Die neuentstandenen Verbindungen zeigen diese Unabhängigkeit auch dadurch, daß sie dem richtenden Einfluß der Curcuminkristalle nicht mehr unterworfen sind, die auftretenden Färbungen zeigen daher keinen Pleochroismus.

Von weiterem Interesse ist noch die Tatsache, daß der Pleochroismus, welcher durch Curcumin hervorgerufen wird, bei den verschiedenen Fasern die erwähnten großen Unterschiede zeigt, das heißt, daß zum Beispiel Ramie und Flachs einen ausgesprochenen Farbenwechsel bis farblos zeigen, während die Schafwolle in allen Lagen gleich gefärbt erscheint. Behrens,[26] welcher die wichtigsten natürlichen Fasern mit Farbstoffen gefärbt und dann auf die Stärke des Pleochroismus untersucht hat, bekommt eine ähnliche Reihe (Ramie, Flachs, Baumwolle, Seide, Schafwolle), in welcher Ramie den stärksten und Schafwolle keinen Pleochroismus zeigt.

Halten wir an der Ambronnschen Erklärung fest, dann muß bei jenen Fasern, welche den geringen Pleochroismus zeigen, der orientierende Einfluß geringer sein, das heißt, der Aufbau dieser Fasern muß mehr oder weniger von der kristallinischen Struktur abweichen. Es müßte daher den Fasern der Gruppe I eine ausgesprochen kristallinische Struktur zugrunde liegen, während bei den Fasern der Gruppe II ein fast vollkommen regelloser Aufbau angenommen werden muß.

---

[26] Behrens, Mikrochem. Analyse org. Verbind. (1908), Heft II, S. 35.

Bekanntlich sind in neuerer Zeit Untersuchungen auf rein physikalischem Weg angestellt worden, welche die Struktur der verschiedenen Fasern aufklären. R. O. Herzog und W. Jancke[27] haben eine Reihe von Fasern mit dem Röntgenmikroskop untersucht. Sie benützen die Methode von Debye und Scherrer,[28] nach welcher auf das zu einem Stäbchen geformte Kristallpulver ein Bündel monochromatischer Röntgenstrahlen geworfen wird. Da ein Kristall ein Beugungsgitter darstellt, sind diese Strahlen verschiedenen Beugungserscheinungen unterworfen, welche sich auf der photographischen Platte abbilden. Aus Form und Entfernung der Linien, Streifen und Punkte kann auf den Feinbau des durchleuchteten Kristalls geschlossen werden. Bei amorphen Körpern bilden sich keine Interferenzen.

R. O. Herzog und W. Jancke[29] haben verschiedene Fasern sowohl im zerknüllten Zustand als auch parallel gerichtet auf diese Weise untersucht. Dadurch war es ihnen möglich festzustellen, ob eine Faser aus Kristalliten aufgebaut ist oder nicht und ob diese Kristalliten geordnet oder ungeordnet vorliegen.

Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt:

1. Ramie, Flachs, Baumwolle, Jute, Seide sind aus Kristallen aufgebaut, welche mit einer Achse parallel zur Faserachse liegen.
2. Viskose-Seide zeigt auch kristallinischen Aufbau, die Kristalle sind aber ungeordnet.
3. Acetat-Seide, Nitrozellulose, Schafwolle und menschliche Haare zeigen ein Bild wie die amorphen Körper.

Zwischen diesen Ergebnissen und den Beobachtungen, welche bei den Curcuminfasern gemacht wurden, zeigt sich eine hervorragende Uebereinstimmung, die nur dadurch gestört ist, daß Viskose-Seide und echte Seide die Plätze getauscht haben. Besonders die Fasern, welche Bilder wie die amorphen Körper zeigen, decken sich vollkommen mit denen, die keinen oder nur geringen Pleochroismus aufweisen.

In späteren Veröffentlichungen hat R. O. Herzog auch der Schafwolle und den Haaren eine kristallinische Struktur zugesprochen, da neue Erfahrungen gezeigt hatten, daß nicht das Fehlen, sondern nur das Auftreten der Interferenzen für die Beurteilung maßgebend ist.[30] Diese Einschränkung ändert aber an

---

[27] R. O. Herzog und W. Jancke, Zeitschrift für Physik 3 (1920), 196.

[28] Physikal. Zeitschrift 17, 277 (1916), 18, 291 (1917).

[29] Ber. 53, S. 2162, Naturwissenschaften, IX, 320 (1921).

[30] Naturwissenschaften, XI, 172 (1923); Chem. Zeitung 47, S. 21 (1923).

der tatsächlichen Uebereinstimmung nichts. Es ist weniger von Bedeutung, welche Ursache dem Nichteintreten der Interferenzen und dem Ausbleiben des Pleochroismus zugrunde gelegt wird, maßgebend ist die Tatsache, daß diese beiden grundverschiedenen Methoden so ähnliche Resultate liefern, und daß bei den Fasern der Gruppe II sowohl der Pleochroismus als auch die Interferenzen ausbleiben. Bei diesen Fasern wird also das Erkennen der kristallinischen Struktur durch irgend einen Umstand verhindert. Wie weit dieser Umstand mit dem bedeutend veränderten chemischen Verhalten (gegen 10%ige Sodalösung, Borsäurereaktion) in Zusammenhang steht, ist nicht geklärt. So besonders nicht im Falle der Acetat-Seide.

Bei den Pflanzenfasern Gruppe I hingegen zeigt sich sowohl guter Pleochroismus als auch ein Röntgenbild, welches erkennen läßt, daß diese Fasern aus Kristalliten aufgebaut sind, welche mit einer Achse parallel zur Achse der Faser angeordnet erscheinen. Diese Struktur wurde von R. O. Herzog mit Faserstruktur bezeichnet. Durch den nunmehr erbrachten Beweis dieser kristallinischen Natur der Pflanzenfasern hat die Erklärung Ambronns für das Auftreten des künstlichen Pleochroismus — mithin auch die Nägelische Micellarhypothese — eine, wie ich glaube, schöne Bestätigung erfahren.

Zusammenfassung.

1. Natürliche und künstliche Fasern, welche mit Curcumin gefärbt sind, zeigen einen Pleochroismus dunkel-hell.

2. Folgende auf der Curcumafaser auftretende Färbungen lassen den Pleochroismus deutlich erkennen: Die gelbe Curcuminfärbung; die rote Alkalifärbung; die rote bis rotbraune Farbe durch Borsäure und die durch Alkalizusatz auftretende blaue Farbe, die braunen Färbungen durch Zr, Mo, Ti, Nb und Ta.

3. Der Pleochroismus tritt bei den Fasern nicht gleichstark auf; so zeigen Ramie und Leinen schönen Pleochroismus bis farblos, während Schafwolle gar keine Farbenänderung aufweist.

4. Die Färbungen treten am stärksten bei gekreuzter Stellung von Polarisationsebene und Faserachse hervor, während bei Parallelstellung die Farben hell werden oder ganz verschwinden.

IV. Notizen über die mikrochemischen Reaktionen von Hafnium-freiem Zirkonium und von Hafnium.

v. Hevesy hat bekanntlich festgestellt, daß die Zr-Mineralien einen Gehalt von 5 bis 10% Hf aufweisen, und daß alle Zr-Präparate einen Gehalt von mindestens 1%, viele auch von 5% Hf besitzen.[32] Um das Zr vom Hf zu trennen, verwendet er die fraktionierte Kristallisation der Doppelfluoride mit K oder NH_4, da das Zr-Salz weniger löslich ist als das Hf-Salz. Dadurch ist es gelungen, Hf-freie Zr-Präparate herzustellen. Herr Prof. v. Hevesy hat Herrn Prof. Emich gütigst ein solches Präparat zur Verfügung gestellt,[33] mit welchem die bis jetzt bekannten mikrochemischen Reaktionen überprüft wurden. Das Hf-freie Zr-Doppelfluorid wurde in Zr-Oxychlorid übergeführt, und mit diesem folgendes festgestellt: [34]

1. Mit K-bioxalat erhält man oktaederähnliche Pyramiden und Kristalle mit quadratischem Querschnitt, welche sich von den mit dem Hf-hältigen Zr-Präparat erhaltenen Kristallen nicht unterscheiden.

2. Mit Rubidiumchlorid und Ammonfluorid zeigen sich die typischen lichtbrechenden Oktaeder von $Rb_3 Zr F_7$.

3. Mit fester Pikrinsäure erhält man die eingangs beschriebene Zr-Reaktion.

4. Bei Verwendung der Curcumafaser tritt die rotbraune Zikoniumfärbung auf, welche auch die Reaktion mit α-Nitroso-β-Naphthol gibt.

Das Hf-freie und das Hf-hältige Zirkoniumpräparat zeigen also bei den genannten mikrochemischen Reaktionen keinen Unterschied.

Weiters wurde mit einem (Zr-hältigen) Hf-Präparat, das wir gleichfalls Herrn Prof. v. Hevesy verdanken, die Curcumareaktion, wie sie beim Zr beschrieben wurde, durchgeführt. Das Hf zeigte sowohl mit der Curcuminfaser allein als auch nach Zusatz von α-Nitroso-β-Naphthol die gleichen Farbenreaktionen wie das Zirkonium.

---

[32] Ber. 56, 1503 (1916); Chem. Zentralblatt (1923), III, 354; Chem Zentralblatt (1924), I, 1647, 2087.

[33] Wofür auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei. — F. E.

[34] Vergl. die mikrochem. Werke von H. Behrens usw.

Mikroelektrolytische Bestimmung von Silber und Zink.

Von K. Neumann-Spallart.

(Aus dem Pharmakognostischen Institute der Universität Wien.)

Nach den guten Erfahrungen, die L. Fuchs mit der Anwendung der Pregl'schen Mikroelektroanalyse[1] bei der Bestimmung von Gold gemacht hat[2], lag es nahe zu versuchen, auch andere Metalle auf diesem Wege zu bestimmen. Im folgenden seien die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche mit Silber und Zink mitgeteilt.

Silberbestimmung.

Versuche, das Silber aus salpetersaurer Lösung abzuscheiden, führten nicht zu richtigen Werten, da neben der leichten Löslichkeit des Silbers in Salpetersäure das Silber stets dazu neigt, sich schwammig abzuscheiden und sich von der Elektrode abzulösen. Gute Ergebnisse lieferte die Elektrolyse in Zyankaliumlösung. Die Lösung der Silbersalze wurde so lange mit Zyankalium versetzt, bis sich der zunächst entstehende Niederschlag von Zyansilber eben löste. Lag eine Fällung von Chlorsilber vor, so wurde sie ebenfalls in einer gerade hinreichenden Menge Zyankaliumlösung gelöst. Ein größerer Ueberschuß von Zyankalium ist stets zu vermeiden, da sonst die Gefahr besteht, daß sich beim Entfernen der Elektroden aus der Lösung ein Teil des Silbers wieder löst. Die Stromdichte kann weit größer sein als bei der Makroanalyse. Bei einer Kathodenfläche von 20 cm^2 sind 3 bis 5 Amp. bei einer Spannung von $3^1/_2$ bis 4 Volt zulässig. Vor Einschalten des Stromes wird zunächst fast bis zum Sieden erhitzt und hierauf zehn Minuten lang elektrolysiert. Ohne den Strom zu unterbrechen, wird das Elektrolysengefäß während fünf Minuten in Wasser gekühlt. Der weitere Vorgang ist derselbe wie bei der Kupferbestimmung nach Pregl: Man taucht die Kathode zunächst in Wasser, dann in Alkohol und in Aether und trocknet schließlich vorsichtig über einer Flamme.

---

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Auflage, Springer, Berlin 1923.

[2] Diese Zeitschrift, I., S. 86/87, 1923.

Zur Analyse wurden 0,5819 g Chlorsilber in Zyankaliumlösung gelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt, so daß 1 ccm 0,4380 mg Silber entsprach:

Verwendete Anzahl ccm Lösung	Gefunden in mg	Berechnet in mg	Differenz in mg
1	0,435	0,438	— 0,003
3	1,308	1,314	— 0,006
4	1,746	1,752	— 0,006
5	2,185	2,189	— 0,004
10	4,375	4,379	— 0,004

Zinkbestimmung.

Die Zinksalzlösung wird im Elektrolysengefäß tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis das sich zunächst bildende Zinkhydroxyd zu Zinkat gelöst ist. Ein größerer Ueberschuß von Lauge ist zu vermeiden, da infolge der Löslichkeit des Zinkes in Lauge Verluste eintreten können. Verwendet wurde eine vor der Bestimmung versilberte Kathode. Man arbeitet zweckmäßig mit einer Spannung von 4 bis 5 Volt und einer Stromdichte von 4 bis 5 Amp.

Zur Analyse wurde eine Lösung von 0,9763 g Zink in 1000 ccm verwendet.

Verwendete Anzahl ccm Lösung	Gefunden in mg	Berechnet in mg	Differenz
1	0,975	0,976	— 0,001
3	2,925	2,929	— 0,004
4	3,905	3,905	0,000
5	4,876	4,881	— 0,005

Die Ausführung der Bestimmung ist der des Silbers vollkommen gleich.

Referate.

Adler A.: Ueber fluoreszierende Oxydationsprodukte des Bilirubins und deren Bedeutung als Fehlerquelle bei dem üblichen Urobilinnachweis. Biochem. Zeitschrift 144, S. 64—65, 1924.

Polemik gegen Barrenscheen und Weltmann. Biochem. Zeitschr. 140, S. 278, 1923.

Behrendt H.: Ueber den Einfluß von Phosphat und Bicarbonat auf die Dissoziation des Kalkes im Liquor cerebrospinalis. Biochem. Zeitschr. 144, S. 72—80, 1924.

Die Methode zur Messung der Ca-Jonenkonzentration von Brinkmann und van Dam (Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam Proceedings 22, Nr. 7, 1920) ist auch bei Liquor cerebrospinalis anwendbar. — Verfasser gibt eine, dem Nephelometer nachgebildete, sehr einfache Vorrichtung an, mit der es möglich ist, das Auftreten des ersten Trübungsgrades bei Zusatz von Ammoniumoxalat exakt festzustellen. Aus der Menge des verbrauchten 1/100n Ammoniumoxalats läßt sich die Ca-Jonenmenge berechnen. Wegen der, trotz raschen Arbeitens unter Paraffin auftretenden CO_2-Verdunstung kann das End-P_H erst unmittelbar nach der Bestimmung gemessen werden. Dafert.

Breitmann J.—Kusnetzoff N.: Eine neue Methode der Bewertung der Geschwindigkeit und der Tiefe der Diffusion in Gallerten. Biochem. Zeitschr. 144, S. 83—84, 1924.

Das zu untersuchende Material wird in kleine, auf einer Seite geschlossene Röhrchen gebracht, die mit Marken versehen werden. In den oberen Teil der auf einem gleitenden Tischchen senkrecht befestigten Röhrchen kommt die Substanz, deren Diffusionsgeschwindigkeit und Tiefe bestimmt werden soll. Die Messungen erfolgen mit einer Genauigkeit von einem Hundertstel Millimeter von den Marken aus mit dem mikrometrischen Kathedometer oder dem Komparator, System Lucas.

Dafert.

Holló J.—Weiß St.: Einfache Methode zur direkten Bestimmung der Wasserstoffzahl des Blutes mittelst Indikatoren. Biochem. Zeitschr. 144, S. 87—103, 1924.

Nach einer kritischen Uebersicht über die bisherigen Methoden schlagen Verf. folgendes Verfahren vor: Je 2 bis 3 ccm des mit kohlensäurefreier, physiologischer NaCl-Lösung 10- bis 15-fach verdünnten Plasmas, das schon den Indikator (Neutralrot oder Phenolrot) enthält, werden in zwei gleiche, unten flache und möglichst abgeschliffene Eprouvetten gebracht In die eine Eprouvette kommen außerdem noch 0,5 ccm einer bekannten alkalischen, möglichst konzentrierten Phosphatlösung (Phosphatröhre), in die andere 1 ccm der Verdünnungslösung (Plasmaröhre). Es wird nun zur Phosphatröhre aus einer Mikrobürette so viel einer bekannten verdünnten Salzsäurelösung zufließen gelassen, bis beide Röhren, von oben gesehen, dieselbe Farbe zeigen, also dieselbe P_H be-

sitzen. Diese P_H, durch das Verhältnis Phosphat : Salzsäure bestimmt, kann aus einer geeichten Kurve sofort abgelesen werden. Die Verdünnung des Blutes wird in luftdicht verschließbaren, mit der Verdünnungslösung (0,2% Natriumoxalat und 0,73% Kochsalz) gefüllten Zentrifugierröhrchen durch Entleeren der Spritze möglichst nahe dem Boden vorgenommen. Nach Schließen des Röhrchens wird durchgeschüttelt und zentrifugiert. Die Verdünnungslösung muß durch Durchleiten von Sauerstoff kohlensäurefrei gemacht werden. 100 ccm der Verdünnungsflüssigkeit erhalten einen Zusatz von 2 bis 3 ccm einer 0,3‰ wässerigen Lösung des Indikators. Um den „Säurefehler" praktisch auszuschalten, wird die mit dem Indikator versehene Verdünnungslösung bis zur orangeroten Färbung (bei Neutralrot) mit 1/200n NaOH versetzt. Der Temperaturkoeffizient der Methode beträgt pro Grad P_H 0,01. Dafert.

Rusznyák St.: Bemerkungen über die Nephelometrie von Eiweißlösungen. Biochem. Zeitschr. 144, S. 147, 1924.

Polemik gegen P. Rona und H. Kleinmann. Biochem. Zeitschrift 141, S. 479, 1923.

Fonseca F.: Ueber die Bestimmung des inkoagulablen Stickstoffes (Reststickstoffes). Biochem. Zeitschrift 144, S. 175—178, 1924.

Verfasser hat vier Methoden der Enteiweißung geprüft: 1. mit kolloidalem Eisen, 2. mit wolframsaurem Natrium und Schwefelsäure, 3. Trichloressigsäure, 4. eine neue Methode nach Pincussen. Bei letzterer werden 2 ccm Serum mit 16,4 ccm destilliertem Wasser verdünnt und 0,8 ccm 20%iger Trichloressigsäure zugegeben. Nach Mischung werden 0,8 ccm einer 10%igen Natriumwolframatlösung zugefügt, gemischt, filtriert und 10 ccm zur Bestimmung genommen. Die mit Eisenenteiweißung gewonnenen Zahlen sind am niedrigsten, die höchsten Werte geben das Verfahren mit Trichloressigsäure und die neue Methode von Pincussen. Dafert.

Cascao de Anciaes J. H.: Ueber die Rolle der Adsorption bei der Bestimmung des Reststickstoffes. Biochem. Zeitschrift 144, S. 179—189, 1924.

Verfasser weist nach, daß bei den Restsickstoffbestimmungen und ähnlichen Verfahren im wesentlichen nur die niedermolekularen, kristalloiden Abbauprodukte des Eiweiß- und Purinstoffwechsels nachgewiesen werden, während von den hochmolekularen Abbauprodukten nur ein Bruchteil in den Filtraten erscheint.

Revoltella G.: Weiteres über die Herstellung des Ureasefermentes und über die Methodik der Harnstoffbestimmung in normalen und pathologischen Harnen. Biochem. Zeitschr. 144, S. 229—257, 1924.

Die früher veröffentlichte Arbeit des Verf. (Biochem. Zeitschr. 134, S 366 ff., 1922) über Ureasetrockenferment wird durch Verbesserung der Methodik der Herstellung, Angaben über die Fehler und ihre Vermeidung, sowie über Berechnung der Gleichgewichtskorrektur ergänzt. Es werden

zwei Methoden der Harnstoffbestimmung im Harn vorgeschlagen. Die eine ermöglicht es, durch Anwendung der Gleichgewichtskorrektur den gesamten Harnstoff zu ermitteln, wobei der Verlauf, die Dauer und die Vollständigkeit der Reaktion kontrolliert werden kann. Nach der zweiten Methode läßt sich der Harnstoff in jeder Körperflüssigkeit ohne weitere Korrektur zuverlässig und genau feststellen. Verf. bedient sich dabei eines mit Kontrolleinrichtung versehenen Destillationsapparates. Der Einfluß verschiedener im Harn vorkommender Stoffe und der H-Jonenkonzentration auf die Gärung wurde untersucht. Es wird ferner gezeigt, daß das van t'Hoffsche Gesetz auch für diese Gärungsform gilt.

Dafert.

Händel M.: Zur Frage der Acetonämie, insbesondere bei der Avitaminose. Biochem. Zeitschr. 144, S. 258—264, 1924.

Verf. gibt eine Methode zur Acetonbestimmung an, die auf dem Prinzip der Bangschen Bestimmungen beruht. 200 bis 300 mg Blut werden in vierfach zusammengefalteten Filtrierpapierstreifen (1½ × 16 cm) aufgesaugt, auf der Torsionswage gewogen und mit 8 ccm einer gesättigten, mit Schwefelsäure angesäuerten Ammonsulfatlösung übergossen und 8 bis 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wird in einen Destillierkolben gebracht und das Filter mit 6 ccm Extraktionsflüssigkeit nachgewaschen. Nach Zusatz von etwas Talk werden in 2 Minuten 4 ccm in eine Vorlage destilliert, die 0,5 ccm 33% Na OH und 1 ccm 1/100n Jodlösung enthält. Nach 15 Sekunden Schütteln und 25 Minuten Stehen im Dunkeln wird das Destillat mit 1/200n Thiosulfatlösung titriert. Zur Bestimmung der β-Oxybuttersäure werden in den Destillationskolben 5 ccm einer Lösung von 1,5% Kaliumbichromat und 15% Schwefelsäure gebracht und in eine zweite, gleich beschickte Vorlage in 5 Minuten 10 ccm abdestilliert. Während der Destillation wird der Inhalt des Kolbens durch Zutropfen von Wasser auf demselben Volumen erhalten. Der weitere Vorgang ist der gleiche wie früher. Eine Bestimmung des präformierten Acetons erfolgt vor diesen beiden Bestimmungen, indem man durch ein, bis zum Boden reichendes Glasrohr während 15 Minuten einen kräftigen Luftstrom in die wie sonst beschickte Vorlage saugt. 1 ccm 1/200n Thiosulfatlösung entspricht 0,05 mg Aceton. Die Menge der β-Oxybuttersäure ergibt sich aus dem Acetonwert durch Multiplikation mit 3.

Dafert.

Maas J.: Zur Kritik der mikrochemischen Fett- und Cholesterinbestimmung nach Ivar Bang. Biochem. Zeitschrift 144, S. 379—382, 1924.

Da durch die bei der Bestimmung verwendete Chromsäure alle organischen Substanzen oxydiert werden, beeinträchtigt die geringste organische Verunreinigung die Ergebnisse außerordentlich, weil sich die zu bestimmenden Cholesterinmengen zwischen 0,1 und 0,2 mg bewegen. Bei Leerversuchen fand Verf. manchmal höhere Werte als bei den Bestimmungen selbst, da sich von den leeren Blättchen feinste Fasern ablösten, ein Uebelstand, der sich auch bei den mit Blut beschickten Blättchen nicht völlig ausschalten ließ. Da Bang den Faktor 2,45 (1 mg Triolein = 2,45 ccm 1/100n Chromsäure) empirisch ermittelt hat, gilt

er nur bei genauer Einhaltung der von ihm angegebenen Versuchsbedingungen. Er verwendet für die Reaktion nur die bei Zugabe der Schwefelsäure zum Chromat entstehende Wärme und läßt das Probierrohr dann stehen, bis sein Inhalt Zimmertemperatur erreicht hat. Die so erzeugte Mischungswärme und damit auch der Grad der Verbrennung ist nun von der Wasserfreiheit der Schwefelsäure, der ursprünglichen Temperatur der Reagentien und der Schnelligkeit der Abkühlung abhängig (Außentemperatur, Größe der Oberfläche). Wird die Reaktion in einem Becherglas vorgenommen, so fallen die Werte zu nieder aus. Der Fehler bei der Titration beträgt ± 0,02 ccm, die bei den hier in Frage kommenden Mengen schon einem Fehler von fünf bis zehn Prozent entsprechen. Die Fehler werden bei Bestimmung des Cholesterins neben Neutralfett noch bedeutend größer, da mit einer Addition der Fehler zweier Bestimmungen zu rechnen ist. Dafert.

Stasiak A.: Cholesterin- und Bicarbonatgehalt des Blutes im Verlaufe experimenteller Nierenerkrankungen. Biochem. Zeitschr. 144, S. 477—481, 1924.

Verf. erhielt nach der Methode der Gesamtcholesterinbestimmung im Serum nach Bloor (Journ. of biol. Chem. 49, S. 201 ff., 1921) dieselben Werte, wenn er statt 2 ccm Serum auf 100 ccm Alkohol-Aethergemisch nur 0,5 ccm auf 25 ccm verwendete.

Engfeldt N. O.: Klinische Methode zur Bestimmung des Acetons und der β-Oxybuttersäure in kleinen Harnmengen. Biochem. Zeitschr. 144, S. 556—571, 1924.

Verf. hat die Methode von Lublin (Biochem. Zeitschr. 133, S. 626 ff., 1922; Klin. Wochenschr., Jahrg. 1, S. 894, 1922) überprüft und gefunden, daß sie nicht genügend genau ist. Er schlägt folgende Methode vor: 1 ccm Harn wird mit etwa 20 ccm Wasser, 2 ccm 3%iger Kochsalzlösung, 2 ccm 5%iger Ammoniak- und 3 ccm Bleiacetatlösung (nach Ph., U. S. A.) versetzt. Nun wird mit Wasser auf 100 aufgefüllt, geschüttelt und nach zehn Minuten filtriert. Zur Gesamtacetonbestimmung werden 50 (25) ccm Filtrat mit Wasser auf 60 ccm verdünnt, mit fünf Tropfen konzentrierter Essigsäure und etwas Talk versetzt und aus einem im Original abgebildeten Destillationsapparat zehn Minuten lang in eine vorgelegte Mischung von 25 ccm Wasser, 5 ccm 25%iger Natronlauge und 10 bis 20 ccm 1/100n Jodlösung destilliert. Durch Titration mit Thiosulfat findet man den Acetongehalt. 1 ccm 1/100n Jodlösung entspricht 0,1 mg Aceton. Zur Bestimmung der β-Oxybuttersäure wird unter Zusatz von 15 ccm Chromatschwefelsäure (2 g Kaliumbichromat und 20 ccm Schwefelsäure mit Wasser auf 100 ccm gebracht) unter ständigem Ersatz des verdampfenden Wassers (Volumen der Destillationsflüssigkeit 60 ccm) weiter destilliert. Das Destillat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Thiosulfat titriert. 1 ccm = 0,3 mg Oxybuttersäure. Dafert.

Michaealis L.—Mizutani M.: Die P_H-Messung mit einfarbigen Indikatoren in alkoholischen Lösungen. Biochem. Zeitschr. 147, S. 7—21, 1924.

Die P_H-Messung wird in alkoholischen Lösungen genau so vorgenommen wie in wässerigen, nur müssen die alkalischen Vergleichslösungen denselben Alkoholgehalt besitzen wie die zu untersuchenden Lösungen. Dafert.

Scheff G.: Ueber spektrophotometrische Bestimmung von Pentosen. Biochem. Zeitschr. 147, S. 94—102, 1924.

Verf. hat ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Pentosen ausgearbeitet, das auf der Tollensschen Orcinreaktion beruht, indem der Extinktionskoeffizient des amylalkoholischen Auszuges an einer geeigneten Spektralstelle bestimmt wird. Dafert.

Brugsch Th., Benatt A., Horsters H. und Katz R.: Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz und Insulin. Biochem. Zeitschr. 147, S. 117—149, 1924.

Verf. titrieren die Milchsäure mit Alkohol versetzter Organsuspensionen (Leber und Muskeln) mit 1/100n Salzsäure. Als Indikator verwenden sie Alizarinrot. Dafert.

Lublin A.: Bemerkungen zum Aufsatz N. O. Engfeldts „Klinische Methode zur Bestimmung des Acetons und der β-Oxybuttersäure in kleinen Harnmengen. Biochem. Zeitschr. 147, S. 187—190, 1924.

Verf. erklärt die Einwände Engfeldts gegen seine Mikromethode (Biochem. Zeitschr. 144, S. 000, 1924) für nicht stichhältig. Dafert.

Müller H.: Eine jodometrische Bestimmung des Natriums. Biochem. Zeitschr. 147, S. 356—357, 1924.

Polemik gegen M. Balint und H. Petow. Biochem. Zeitschr. 145, S. 242, 1924. Dafert.

Kürthy L.—Müller H.: Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. I. Mitteilung: Zur Bestimmung des Wismuts. Biochem. Zeitschr. 147, S. 377—384, 1924.

Die zu untersuchende Wismutlösung wird in einem Zentrifugenrohr unter Messung der dazu verwendeten Natronlauge möglichst neutralisiert und mit einer bekannten Menge Ammoniumphosphat gefällt. Nach einstündigem Stehen wird zentrifugiert und von der klaren Lösung je nach der Menge der überschüssigen Phosphorsäure ein Fünftel bis vier Fünftel in einen 25 ccm-Meßkolben gebracht. Gleichzeitig wird in zwei weiteren Meßkolben von 25 ccm Inhalt so viel Phosphatlösung gebracht, daß darin 0,1 und 0,2 mg Phosphor enthalten sind. Alle drei Lösungen werden mit Wasser auf 10 ccm verdünnt und je 1 ccm Molybdänsäure- (50 g Ammonmolybdat auf 1 l n-Schwefelsäure) und 2 ccm Hydrochinonlösung (20 g Hydrochinon + 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 1 l) zugesetzt. Es wird umgeschüttelt und fünf Minuten stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird mit 10 ccm Carbonat-Sulfitlösung (200 ccm 20%ige Sodalösung + 50 ccm 15%ige Natriumsulfitlösung) alkalisch gemacht, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und im Kolorimeter verglichen.

Verf. haben diese Methode auch zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure verwendet. Bei reinen Phosphatlösungen sind die

Bestimmungen sehr genau. Die Gegenwart verschiedener anderer Jonen, besonders die von Chlorjonen beeinträchtigen die Resultate stark. Die Phosphatlösung wird in einem Spitzglas mit einem Tropfen 5%iger Jodkaliumlösung versetzt und mit 1/10n Wismutnitratlösung titriert. Die dabei entstehende Gelbfärbung verschwindet so lange als noch jonisierte Phosphorsäure vorhanden ist. Ein Tropfen überschüssige Wismutlösung erzeugt dauernde Gelbfärbung. Dafert.

Risch C.: Eine titrimetrische Bestimmung der Wasserstoffjonenkonzentration. Biochem. Zeitschr. 148, S. 147—149, 1924.

Verf. verwendet ein kolorimetrisches Verfahren, indem er die zu untersuchende Probe mit einer bestimmten Menge Phenolphtalein versetzt und in ein zweites Gefäß zu einem gleich großen Volumen destillierten Wassers so lange 1/100n Kaliumpermanganatlösung aus eine Meßpipette zufließen läßt, bis Farbengleichheit eintritt. Das P_H zwischen 8,1 und 9,2 läßt sich so leicht bestimmen. Dafert.

Rohrer A.: Vergleich des Sauerstoffverbrauches überlebender Säugetierorgane im normalen Zustande und nach Fütterung mit Schilddrüsenhormon. Biochem. Zeitschr. 145, S. 154—167, 1924.

Verf. verwendete den von Krogh angegebenen Mikrorespirometer (Abbildung und Beschreibung im Original) zur Untersuchung von überlebenden Säugetierorganen. Die Eignung des Apparates zu diesen Bestimmungen hat Knechtli in einer nicht veröffentlichten Arbeit erbracht. Dafert.

Terada Y.: Ueber eine neue kolorimetrische Mikro-Phosphorsäurebestimmung. Biochem. Zeitschr. 145, S. 426 bis 430, 1924.

4 bis 5 ccm der zu untersuchenden Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 5 ccm eines Strychnin-Molybdänreagens versetzt, geschüttelt und nach ein bis zwei Stunden zentrifugiert. Der Niederschlag wird dreimal mit je 5 ccm Salpetersäure im Zentrifugenrohr gewaschen, jedesmal zentrifugiert und endlich in 1 bis 2 ccm Natriumcarbonatlösung unter Erwärmen gelöst. Es werden 10 ccm Phenylhydrazinlösung zugesetzt und während 30 Minuten auf 70 bis 80° erwärmt. Die nun weinrote Lösung wird mit Wasser auf 100 gebracht und im Kolorimeter mit einer Ammonium-Phosphormolybdat-Standartlösung verglichen. Anwendungsgebiet 0,3 bis 0,6 m Phosphorsäure. Dafert.

Bálint M.—Petow H.: Eine jodometrische Bestimmung des Natriums. Biochem. Zeitschr. 145, S. 242—243, 1924.

Bei einer Bestimmungsmethode, die der von H. Müller (Helvetica Chim. acta, 6, 1152, 1923; vergl. auch d. Zeitschr. II, S. 71) angegebenen fast gleich ist, haben Verf. gefunden, daß die Abweichungen zwischen zwei Parallelbestimmungen zu groß sind. Der Fehler der Mittelwerte betrage fünf bis sechs Prozent. Als Fehlerquelle geben sie an: Die wech-

selnden Mengen Alkali, die vom Glas der Zentrifugenrohre abgegeben werden, die ziemlich beträchtliche Löslichkeit von Natriumpyrostibiat in 30%igem Alkohol und den starken Einfluß schon geringer Abweichungen des Mediums. Dafert.

Szent-Györgyi A. v.—Tominaga T.: Die quantitative Bestimmung der freien Blutfettsäuren. Biochem. Zeitschr. 146, S. 226—238, 1924.

Freie Fettsäuren sind im Blut in einer Menge von ungefähr $^1/_{400}$ % enthalten. Ihre Bestimmung ist schwierig. Bei der Extraktion nach Bang oder Bloor bleiben 10 bis 20% Lipoide im Material zurück. Das Verfahren der Verf. besteht im wesentlichen darin, daß mit Aceton entwässert und mit absolutem Alkohol extrahiert wird. Das Hämatin wird durch Bariumchlorid abgeschieden und der Extrakt mit Petroläther ausgezogen. Durch Fraktionierung mit Aceton werden hauptsächlich die Phosphatide abgetrennt. Zusatz von Natriumalkoholat führt nun die Fettsäuren in ihre Seifen über. Die petrolätherlösliche Fraktion wird entfernt (hauptsächlich Cholesterin, Neutralfett und Cholesterinester), die Fettsäuren werden durch Ameisensäure in Freiheit gesetzt, in Petroläther gelöst, mit Natriumalkoholat gefällt, gewaschen und neuerlich mit Ameisensäure freigemacht. Nach abermaligem Lösen in Aceton wird abgedampft, getrocknet und gewogen. In 10 ccm Blut läßt sich der Gehalt an freien Fettsäuren mit einem Fehler von 0,2 mg bestimmen. Der Fehler entspricht somit bei normalem Menschenblut 10%. Dafert.

Szent-Györgyi A. v.: Der Nachweis der mehrfach ungesättigten hohen Fettsäuren im Blut. Biochem. Zeitschr. 146, S. 239—244, 1924.

Verf. isoliert die Fettsäuren im reinen Zustande und verwendet zum Nachweis der ungesättigten die Bildung von Polybromiden. Die eine der beiden angegebenen Methoden gibt auch Anhaltspunkte über die Gesamtmenge der freien hohen Fettsäuren. Dafert.

Fürth O.: Kritisches und Experimentelles über die Ermittlung des Tyrosingehaltes von Proteinen. II. Biochem. Zeitschr. 146, S. 259—274, 1924.

Alle bekannten Tyrosinreaktionen, wie Diazoreaktion, Bromaddition, Millonsche Reaktion, Farbreaktion mit Phosphormölybdänsäure ermöglichen ebensowenig wie das gewichtsanalytische Verfahren eine verläßliche Bestimmung des Tyrosingehaltes. Die Fehler betragen meist 10%. Dafert.

Fürth O.—Dische Z.: Kritisches und Experimentelles über die Tryptophanbestimmung in Proteinen. Biochem. Zeitschr. 146, S. 275—296, 1924.

Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der Voisenetschen Reaktion und die Möglichkeit ihrer Ausschaltung. Dafert.

Descö D. v.: Beitrag zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. Biochem. Zeitschr. 146, S. 323—327, 1924.

Verf. schlägt auf Grund seiner Untersuchungen vor, die Eisenbestimmungen in phosphathaltigen Lösungen nach vorherigem Erhitzen mit Salzsäure auszuführen, da so die nicht reaktionsfähigen komplexen Eisenphosphate zersetzt werden. Dafert.

Bernuth F. v. — Goebel F.: Untersuchungen über die Aminosäureausscheidung des Säuglings im Hungerzustande und bei Eiweißüberfütterung nebst Bemerkungen zur Formoltitration in kleinen Harnmengen. Biochem. Zeitschr. 146, S. 336—342, 1924.

Verf. scheiden die Eigenfarbe des Harnes bei der Formoltitration dadurch aus, daß sie dem mit Formol versetzten Harn unter Schütteln so lange Lauge zutropfen lassen, als der einfallende Tropfen noch eine deutlich erkennbare rote Farbwolke erzeugt. Dafert.

Bildsten N. V.: Mikrobestimmung von Methylalkohol im Blute. Biochem. Zeitschr. 146, S. 361—369, 1924.

Verf. hat die Methode Widmarks (Biochem. Zeitschr. 131, S. 473 ff.) zur Bestimmung von Aethylalkohol im Blut für Methylalkohol umgearbeitet. Erforderliche Blutmenge 100 mg. Dafert.

Dresel K.—Rothmann H.: Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers. Biochem. Zeitschr. 146, S. 538—539, 1924.

Die Methode von Hagedorn—Jensen (Biochem. Zeitschr. 135, S. 46, 1923) übertrifft in jeder Beziehung die Methode von Bang. Das Blut kann statt mit einer Pipette auch mit Bangschen Löschpapierstückchen entnommen werden. Dafert.

Forster H.: Zur mikrochemischen Bestimmung der Lipoide nach I. Bang. Biochem. Zeitschr. 146, S. 562—563, 1924.

Die Erfahrungen des Verf. bestätigen die Angaben von J. Maas (Biochem. Zeitschrift 144, Seite 379—382, 1924) über die Bestimmung der Lipoide nach Bang. Den Fehler, der durch Ablösen von Filterfasern entsteht, sucht Verf. durch kräftiges Schütteln bei der Vorbehandlung der Blättchen zu vermeiden. Eine weitere Fehlerquelle liegt im Ueberkriechen des Petroläthers beim Eindampfen. Dieser Uebelstand läßt sich durch Erhitzen von oben (Glühlampen) beheben. Der Petroläther muß zwischen 50° bis 65° sieden. Eine Formel zur Berechnung der Analysen wird angegeben. Dafert.

Bücherschau.

O. Lehmann. Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben. Forschungsergebnisse, dargestellt in einem Kinofilm. Leipzig 1921. Verlag L. Voss. Kart. ö. K 31.200.

Der besonders durch seine Molekularphysik seit über drei Jahrzehnte bekannte Forscher, dem wir auch die schönen Arbeiten über flüssige Kristalle verdanken, hat in vorliegender Schrift den Versuch unternommen, verschiedene Kristallisationsphänomene an der Hand von 161 Abbildungen (vorwiegend schematische Zeichnungen aber auch photographische Reproduktionen) seinem weiten Leserkreis in anschaulicher Weise vorzuführen. Von den vielen angeführten Beispielen über Entstehung, Bewegung, Umbildung zu reinen Modifikationen damit einhergehende Arbeitsleistungen von Kristallen fesseln besonders jene die Aufmerksamkeit, wo die Analogie zu Formen des Lebens besonders augenfällig wird. Recht hübsche Versuche werden an Hand des Paraazoxyzimtsäureäthylester anschaulich vorgeführt. Man sieht das Zusammenschließen der Kriställchen dieser Verbindung in Nebeneinander- und Hintereinanderstellung, die Quellung dieser schleimig-flüssigen Kristalle, ihr Zusammenfließen zu Kugeln, sowie deren Vereinigung zur facettierten Kugel und schließlich zur Rosette. Letztere zeigt häufig infolge andauernder Strukturänderungen kontinuierliche Rotation. Ueber Strukturverdrehungen durch mechanische Eingriffe, Beimischung fremder Moleküle, über das Verhalten freischwebender und beanspruchter, z. B. in eine Kapillare eingezwängter Kristalltropfen wird eingehend durch Bildermaterial, das zum Teil der belebten Natur entlehnt zu sein scheint, berichtet. Sehr merkwürdige, durchaus an die organische Welt erinnernde Formen und Strukturen ruft die Aufnahme gewöhnlicher isotroper Flüssigkeiten in schleimig-flüssige Kristalle (z. B. ammoniakhaltiges Wasser in Ammoniumoleathydrat) hervor. Diese sogenannten Myclinformen vermögen sich aus zylindrischen Gebilden in hohle, schleimartige Formen und andere zu entwickeln. Deren Dicke bleibt aber bei normalem Wachstum ungeändert, es erfolgt der Zuwachs an Substanz ebenso wie bei Lebewesen durch Innenaufnahme. Bei Durchleiten von elektrischem Strom (Beispiel Ammoniumoleathydrat) entstehen recht eigenartige, in den Fig. 144—151 dargestellte, gewundene, verschraubte oder pilzähnliche Formen, bei welch letzteren der Ablösungsprozeß des Hutes in mehreren Stadien zu sehen ist. Die Analogien zwischen den gestaltenden und treibenden Kräften bei flüssigen Kristallen und Lebewesen haben dann auch die Veranlassung gegeben, von scheinbar lebenden Kristallen zu sprechen. E. Haeckel hat denselben bekanntlich wirkliches Leben zugeschrieben. Wenngleich dieser Anschauung nicht zugestimmt werden kann, dürften die von O. Lehmann so gründlich studierten Phänomene, die bei flüssigen Kristallen auftreten, als formbildende Faktoren bei Wachstumsvorgängen der lebendigen Substanz wohl eine gewisse Rolle spielen. R. Grengg.

K. Hanovsky und **P. Artmann.** Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatriumgange. Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Dieses in Heft 1/2 1924 dieser Zeitschrift besprochene Werk ist im Verlag Franz Deuticke, Wien—Leipzig, erschienen, was infolge eines Versehens nicht erwähnt wurde.

Rosenthaler L., Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. 2. Auflage, 1923.

Das Buch ist für jeden Pflanzenchemiker, ob er von der reinen Chemie, Pflanzenphysiologie oder Pharmakognosie kommt, in gleicher Weise ein Bedürfnis. Denn jeder, der pflanzenchemisch gearbeitet hat, weiß, daß die Pflanzenchemie Kenntnisse und Methoden verlangt, die sonst in keinem Studiengang erlernt werden und einer Schulung bedürfen. — Im allgemeinen Teil wird versucht, halbwegs zuverlässige Wege für einen Gang der Darstellung der wichtigsten Körperklassen zu geben, die sich vorteilhaft von dem sonst zu schablonenhaften Gange unterscheiden. Im speziellen Teil sind alle wichtigen, häufiger vorkommenden Gruppen und ihre wichtigsten Vertreter in prägnanter und exakter Weise charakterisiert und die Wege zu ihrer Auffindung und Darstellung nach dem neuesten Stande unseres Wissens dargestellt.

Im einzelnen sind behandelt: Alkaloide, Glykoside, Farbstoffe (neu), Fette und fette Oele, Wachse, Lecithine, Aetherische Oele, Harze, Gerbstoffe, Phlobaphene, Organische Säuren, Kohlehydrate, Eiweißstoffe, Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe, Proteinogene Amine (neu), Enzyme, Toxalbumine, Anorganische Bestandteile.

Besonders zu begrüßen ist die reichliche Verwendung des Mikroskops und der Mikromethoden (Sublimation) bei der qualitativen Vorprüfung und der Untersuchung der dargestellten, auskristallisierten Formen, der Reinheit usw., die Referent in der nächsten Auflage auf Grund des fortschreitenden Ausbaues der Mikrochemie noch stärker herangezogen zu finden hofft. G. Klein.

Eigentümer, Herausgeber und verantw. Redakteur: Ing. J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.